

Darstellung und Reaktionen von N-Imido-S.S-dialkyl-sulfonium-salzen

von
Werner Sprügel
aus
Bayreuth

1973 № 242

Darstellung und Reaktionen von N-Imido-S.S-dialkyl-sulfonium-salzen

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Werner Sprügel

aus

Bayreuth

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 30. April 1973

Dekan:

Professor Dr. W. HEUMANN

1. Berichterstatter:

Priv.-Doz. Dr. E. VILSMAIER

2. Berichterstatter:

Univ.-Doz. Dr. K. GEIBEL

Meine liebsten Eltern, denen ich
mit dieser kleinen Geste meine
unvergesslichen Erinnerungen an die
glücklichen Tage widmen möchte.

Meine Eltern, die ich mit dieser
Karte meine Liebe und Dankbarkeit
ausdrücken möchte.

Für die ständige Unterstützung und
für die Liebe, die ich von euch
immer empfangen habe.

Meinen lieben Eltern
in herzlicher Dankbarkeit gewidmet

von eurer Tochter
Hildegard

Die herzlichste Liebe und
Dankbarkeit von
Hildegard
an ihre Eltern
Hildegard



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Meinem geschätzten Lehrer, Herrn Univ.-Doz.
Dr. E. VILSMAIER, danke ich herzlich für die
ausgezeichnete Betreuung bei der Ausführung
dieser Arbeit.

Herrn Professor Dr. H.J. BESTMANN gilt mein
Dank für die Förderung dieser Arbeit.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich
der FRIEDRICH-ALEXANDER-UNIVERSITÄT
(Promotionsstipendium nach dem Graduierten-
förderungsgesetz),
der Dr. K. SAUTER-STIFTUNG und
der SIEMENS-SCHUCKERT-STIFTUNG.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von
März 1971 bis Oktober 1972 am Institut für
Organische Chemie II der Universität Erlangen-
Nürnberg.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

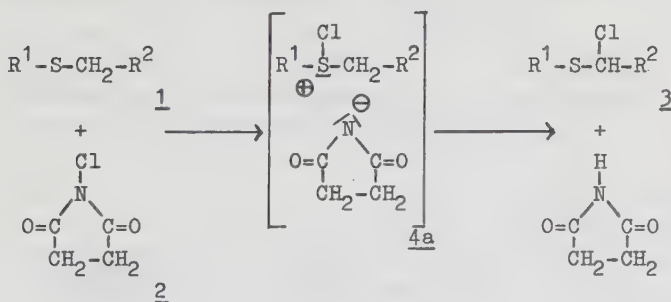
1.	<u>EINLEITUNG u. ZUSAMMENFASSUNG</u>	1
2.	<u>ALLGEMEINER TEIL</u>	
2.1.	Übersicht über die bisher beschriebenen Synthesen von Sulfimiden und Amino- bzw. Amido-sulfoniumsalzen	7
2.1.1.	Sulfimide aus N-Chlorverbindungen bzw. geeigneten O-substituierten Hydroxyl- aminen und Thioäthern	10
2.1.2.	Sulfimide aus reaktiven Sulfoniumsalzen oder kovalenten, vierbindigen Schwefel- verbindungen und Aminen bzw. Amiden	21
2.1.3.	Sulfimide über Nitren-Zwischenstufen	34
2.2.	Bindungsverhältnisse in den beschrie- benen Sulfimiden und Amino- bzw. Amido- sulfoniumsalzen	41
3.	<u>EIGENE ARBEITEN</u>	
3.1.	N-Imido-S.S-dialkyl-sulfoniumsalze als Zwischenprodukte bei der Chlorierung von Thioäthern mit N-Chlorsuccinimid	46
3.1.1.	Chlorierung von Thioäthern mit ver- schiedenen Chlorierungsmitteln	46
3.1.2.	Chlorierung von Thioäthern mit N-Chlor- succinimid unter Annahme von Chloro- sulfoniumsalzen als Zwischenverbin- dungen (Tuleen'sche Arbeiten)	49
3.1.3.	Chlorierung von Thioäthern mit N-Chlor- succinimid unter Annahme von N-Imido- sulfoniumsalzen als Zwischenverbin- dungen	55
3.1.4.	Isolierung von kristallinen N-Imido- S.S-dialkyl-sulfonium-Zwischenprodukten	65

3.1.5.	Nachweis von gelösten N-Imido-S.S-dialkyl-sulfonium-Zwischenverbindungen	77
3.1.6.	Die Chlorierung von Thioäthern mit N-Chlorsuccinimid nach den neuen Erkenntnissen	101
3.2.	Nucleophile Substitution am positiv geladenen Schwefelatom der N-Imido-S.S-dialkyl-sulfoniumsalze	103
3.2.1.	Hydrolyse	104
3.2.2.	Umsetzung mit Alkoholen	105
3.2.3.	Umsetzung mit Phenolen u. Naphtholen ...	108
3.2.4.	Umsetzung mit Mercaptanen	117
3.2.5.	Umsetzung mit Carbanionen	122
3.2.5.1.	Alkalisalze von C-H aciden Verbindungen als Nucleophile	122
3.2.5.2.	Resonanz-stabilisierte Alkyliden-triphenylphosphorane als Nucleophile ...	125
3.2.6.	Umsetzung mit Aminen u. Amiden	148
3.2.6.1.	Reaktionen der N-Succinimido-S.S-dimethyl-sulfoniumsalze mit prim. Aminen, sek. Aminen, Diaminen und Säureamiden	150
3.2.6.2.	Reaktionen der N-Succinimido-S.S-dialkyl-sulfoniumsalze (dialkyl $\neq$ dimethyl) mit prim. Aminen	162
3.2.6.3.	Reaktionen der N-Succinimido-S.S-dialkyl-sulfoniumsalze ($R^1 \neq R^2$) mit einem optisch aktiven Amin	169
3.2.6.3.1.	Untersuchungen zur Stereochemie am chiralen Schwefelatom in den N-Succinimido-S.S-dialkyl-sulfoniumsalzen ($R^1 \neq R^2$)	172
3.2.6.3.2.	Deutung der Versuchsergebnisse in Hinblick auf die Stereochemie am chiralen Schwefelatom in Imido-sulfoniumsalzen	182

4.	<u>EXPERIMENTELLER TEIL</u>	
4.1.	Allgemeine Methodik	189
4.2.	Reaktionen von Thioäthern mit N-Chlor-succinimid	190
4.3.	Reaktionen von N-Succinimido-S.S-di-alkyl-sulfoniumsalzen mit Nucleophilen ...	200
4.3.1.	Dimethyl-hydroxynaphthyl-sulfonium-halogenide u. Methyl-hydroxynaphthyl-sulfide	200
4.3.2.	Disulfide	202
4.3.3.	Schwefelylide	204
4.3.4.	Triphenylphosphonium-dimethylsulfonio-methylid-halogenide und Triphenyl-1-methylmercapto-alkylidenphosphorane	206
4.3.5.	N-Amino- bzw. N-Amido-S.S-dialkyl-sulfonium-halogenide	213
4.4.	Reaktionen von N-Succinimido-S.S-di-alkyl-sulfoniumsalzen ($R^1 \neq R^2$) mit Nucleophilen unter den Bedingungen einer kinetischen Racematspaltung	226

1. EINLEITUNG u. ZUSAMMENFASSUNG

α -Chlorthioäther 3 lassen sich nach Tuleen und Mitarbeitern ¹⁻⁵⁾ aus Thioäthern 1 und N-Chlor-succinimid (2) darstellen.



Als Zwischenstufe der Reaktion postulieren die Autoren ein Chlorosulfoniumsalz mit einem Succinimid Anion 4a ^{2,4)}.

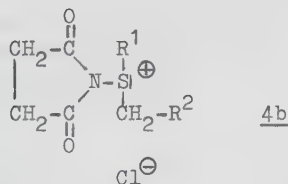
Gegen die Struktur der Salze 4a, die nicht isoliert werden konnten, sprechen aber ähnliche, in der Literatur beschriebene Umsetzungen von N-Halogenverbindungen mit Thioäthern (siehe 2.1.1.).

-
- 1) D.L. Tuleen u. T.B. Stephens, Chem. Ind. 1966, 1555
 - 2) D.L. Tuleen u. V.C. Marcum, J. org. Chemistry 32, 204 (1967)
 - 3) D.L. Tuleen, J. org. Chemistry 32, 4006 (1967)
 - 4) D.L. Tuleen u. T.B. Stephens, J. org. Chemistry 34, 31 (1969)
 - 5) D.L. Tuleen u. R.H. Bennett, J. heterocycl. Chem. 6, 115 (1969); C.A. 70, 87702x (1969)

Auf Grund dieser ähnlichen Umsetzungen von N-Chloramiden mit Thioäthern scheint die Struktur des von Tuleen postulierten Zwischenprodukts 4a zweifelhaft zu sein.

Deshalb sollte in dieser Arbeit die Chlorierung von Thioäthern mit N-Chlorsuccinimid an anderen Beispielen erneut untersucht werden.

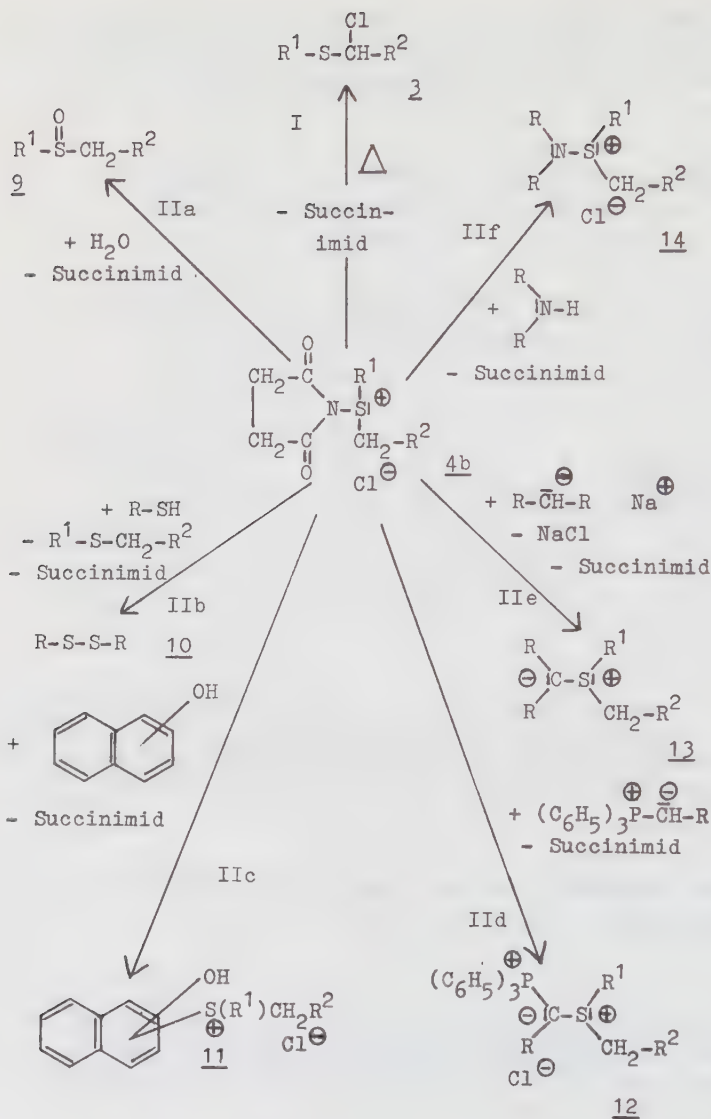
Es konnte bewiesen werden, daß als Zwischenverbindung nicht 4a sondern 4b auftritt ⁷⁾.



Unter geeigneten Versuchsbedingungen ließen sich Verbindungen vom Typ 4b isolieren, bzw. in Lösung mit geeigneten Reagenzien umsetzen.

In dem folgenden Reaktionsschema sind die gefundenen Reaktionsmöglichkeiten von 4b aufgezeigt.

7) E. Vilsmaier u. W. Sprügel, Liebigs Ann. Chem. 747, 151 (1971)



I. Das Erhitzen von 4b führt zu α - Chlorthioäthern 3.

II. Bei der Umsetzung von 4b mit geeigneten Nucleophilien erfolgt eine nucleophile Substitution am positiv geladenen Schwefelatom.

So reagiert 4b

- a) mit H_2O zu Sulfoxiden 9
- b) mit Mercaptanen zu Disulfiden 10
- c) mit Naphtholen zu S.S-Dialkyl-(hydroxynaphthyl)-sulfonium-halogeniden 11 ⁸⁾
- d) mit resonanz-stabilisierten Alkylidentriphenylphosphoranen zu Triphenylphosphonium-dialkylsulfoniomethylid-halogeniden 12 ⁹⁾
- e) mit geeigneten Alkalisalzen von C-H aciden Verbindungen zu Alkylidendialkylsulfuranen 13 und
- f) mit Aminen bzw. Amiden zu Amino- bzw. Amido-sulfoniumsalzen 14 ^{9,10)}.

In der Umsetzung II f eröffnet sich eine präparative Möglichkeit Amino- und Amido-sulfoniumsalze 14 aus Thioäther 1, N-Chlorsuccinimid (2) und Aminen bzw. Amiden herzustellen, ohne daß dabei zum Teil instabile Chlorstickstoffverbindungen eingesetzt werden müssen.

8) E. Vilsmaier u. W. Sprügel, Tetrahedron Letters 1972, 625

9) E. Vilsmaier, W. Sprügel u. W. Böhm, Synthesis 1971, 431

10) E. Vilsmaier, W. Sprügel u. K.H. Dittrich; P. Claus, Tetrahedron Letters 1973, im Druck

Weiter wurde versucht zu klären, ob die nucleophile Substitution am Schwefel Atom in 4b mit Aminen bzw. Amiden unter Inversion, Retention oder unspezifisch verläuft.

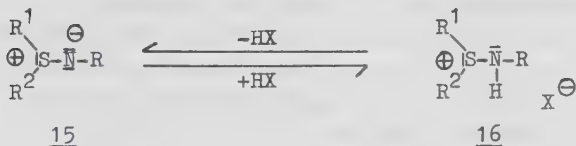
Die dabei durchgeführten Versuche einer kinetischen Racematspaltung von 4b mit einem optisch aktiven Amin (Reaktionsfolge II f) verliefen ohne Erfolg. Die möglichen Gründe hierfür werden diskutiert.

Die hier aufgezeigten Substitutionsreaktionen an einem Imido-sulfoniumsalz stellen die ersten derartigen Reaktionen dar. Es stellte sich heraus, daß in verschiedenen Arbeitskreisen im Reaktionsprinzip ähnliche Untersuchungen durchgeführt wurden und gleichzeitig mit den oben gezeigten Reaktionen publiziert wurden. Zum geringen Teil bauen die im folgenden allgemeinen Teil beschriebenen Untersuchungen bereits auf den im Rahmen dieser Dissertation gewonnenen und veröffentlichten Ergebnissen auf.

2. ALLGEMEINER TEIL

2.1. Übersicht über die bisher beschriebenen Synthesen von Sulfimiden und Amino- bzw. Amido-sulfoniumsalzen

Sulfimide 15 und ihre Salze 16 sind schon seit mehr als 50 Jahren bekannt, fanden aber lange Zeit wenig Interesse, so daß nur einige Vertreter dieser Klasse bekannt wurden.



Erst in den letzten Jahren begann die Zahl der Arbeitskreise, die sich mit dieser Chemie befassen, und damit auch die Zahl neuer Sulfimide sprunghaft anzuwachsen.

Da außer einer nicht zugänglichen japanischen Übersicht ¹¹⁾ nach 1966 ¹²⁾ keine Zusammenfassung über die erwähnte Stoffklasse mehr zu finden ist, soll an dieser Stelle eine solche gebracht werden.

11) N. Furukawa, Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi 29, 922 (1971)

12) A.W. Johnson, Ylid Chemistry, Academic Press New York 1966, S. 356

(3 Seiten, 8 Methoden zur Darstellung von 3 Sulfimid-Klassen)

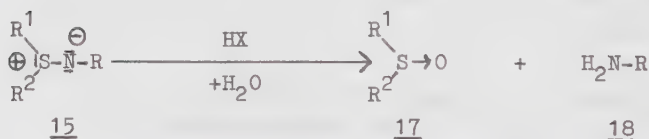
In der Literatur liest man für 15 die Bezeichnungen: Sulfinimine, Sulfilimine, Sulfidimine, Sulfinimine, Iminosulfurane und Sulfimide, und für 16 die Bezeichnungen: Sulfiminiumsalze und Amino- bzw. Amido-sulfoniumsalze.

Die gewählte Nomenklatur Sulfimide für 15 und Amino- bzw. Amido-sulfoniumsalze für 16 steht in Übereinstimmung mit den IUPAC - Regeln ¹³⁾.

Die Sulfimide 15 besitzen basischen Charakter. Sie stehen in einem Gleichgewicht mit den korrespondierenden Säuren, den Amino-sulfoniumsalzen 16.

Durch Neutralisation der wässrigen Lösungen der freien Basen 15 mit Säuren erhält man, in einer raschen Gleichgewichtsreaktion, die entsprechenden Salze 16 ¹⁴⁾. Dabei sind besonders die Pikrate zur Charakterisierung geeignet.

Da jedoch unter bestimmten Bedingungen ¹⁵⁾ die Sulfimide 15 mit wässrigen Säuren zu Sulfoxiden 17 und Aminen bzw. Amiden 18 hydrolysiert werden,



ist es günstiger in wasserfreiem Medium zu arbeiten.

13) Nomenclature of Organic Chemistry, Butterworths London 1965, S. 158 Regel C-633

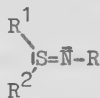
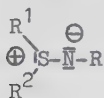
14) R. Appel u. W. Büchner, Chem. Ber. 95, 849 (1962)

15) I. Kapovits, F. Ruff u. A. Kucsman, Tetrahedron 28, 4405 (1972)

Die Überführung der Basen 15 in die Salze 16 gelingt leicht mit gasf. HCl in Dioxan ¹⁶⁾.

Die N-Alkylierung von Sulfimiden 15 ist eine weitere Methode um die Salze darzustellen. Als Alkylierungsmittel dient $R_3O^{\oplus} BF_4^{\ominus}$ ($R = CH_3, C_2H_5$) ¹⁷⁾.

In wasserfreien Lösungsmitteln läßt sich das Kation $R_2S^{\oplus}-NH-R$ mit Hilfe von $NaNH_2$ oder anderen Basen wie $(C_2H_5)_3N$ und NH_3 zur freien Base deprotonieren, da in den Salzen die H-Atome der Amino- bzw. Amido-Gruppe durch die positive Ladung am Schwefel-Atom gelockert sind ¹⁸⁾. Gleichzeitig ist eine $d\pi - p\pi$ Wechselwirkung - wie sie bei Yliden allgemein beobachtet wurde - möglich. Sulfimide sind die Stickstoffanaloga der Schwefelylide.



15

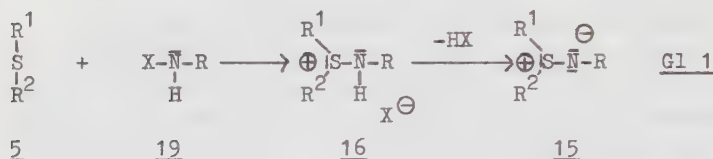
16) U. Lerch u. J.G. Moffatt, J. org. Chemistry 36, 3391 (1971)

17) C.R. Johnson, J.J. Rigau, M. Haake, D. Mc Cants Jr., J.E. Keiser u. A. Gertsema, Tetrahedron Letters 1968, 3719

18) R. Appel u. W. Büchner, Chem. Ber. 95, 855 (1962)

2.1.1. Darstellung von Sulfimiden aus N-Chlorverbindungen bzw. geeigneten O-substituierten Hydroxylaminen und Thioäthern

Den hier aufgeführten Sulfimidsynthesen liegt folgendes Reaktionsprinzip zugrunde:



Die Verbindungen 19 (X = Cl, Br, -O-SO₂-Mesityl) werden von Sulfiden 5 nucleophil angegriffen. Es entsteht primär das Amino- bzw. Amido-sulfoniumsalz 16, das mit Basen in das Sulfimid 15 überführt werden kann.

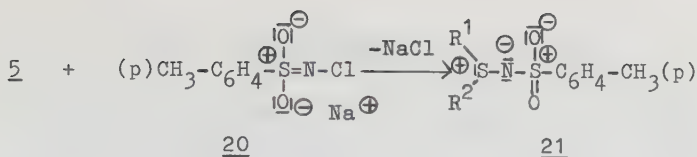
Folgende Verbindungen 19 wurden umgesetzt:

2.1.1.1. N-Chlor-sulfonsäureamide

Der Verbindungstyp der Sulfimide 15 wurde von H.S. Raper ¹⁹⁾ im Jahre 1917 entdeckt, an Hand der Reaktion des Senfgases (Cl-CH₂-CH₂)₂S mit Chloramin T (20). F.G. Mann u. W.J. Pope ²⁰⁾ fanden später, daß die Reaktion auf aliphatische Thioäther generell anwendbar ist.

19) H.S. Raper, Reports to the British Chemical Warfare Department Vol 40, (1917)

20) F.G. Mann u. W.J. Pope, J. chem. Soc. 121, 1052 (1922)



Die Sulfimide $\underline{21} \equiv \underline{15}$ ($\text{R} = -\text{SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{(p)}$) können als charakteristische Derivate zur Analytik von Thioäthern verwendet werden ²⁰⁾.

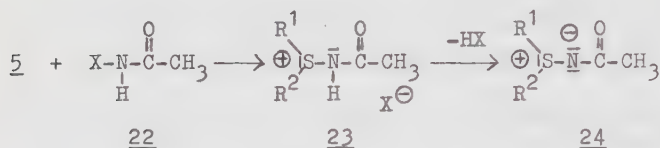
Neben S.S-Dialkyl- ²¹⁾ sind auch S.S-Aryl, alkyl- ²²⁾, S.S-Diaryl- ²³⁾ und Bis-sulfimide ²²⁾ zugänglich.

Ursprünglich glaubte man, daß die Reaktion über eine Nitren-Zwischenstufe abläuft ²⁴⁾. Jedoch zeigte sich beim Untersuchen der Reaktionskinetik, daß eine Sulfonium-Kation-Zwischenstufe auftritt ²⁵⁾.

-
- 21) J.B. Lambert, C.E. Mixan u. D.S. Bailey, Chem. Commun. 1971, 316
- 22) G. Leandri u. D. Spinelli, Ann. chim. (Rome) 49, 964 (1959), 50, 1616 (1960); C.A. 54, 4452e (1960), 55, 24623e (1961)
- 23) D.S. Tarbell u. C. Weaver, J. Amer. chem. Soc. 63, 2939 (1941)
- 24) S.G. Clarke, J. Kenyon u. H. Phillips, J. chem. Soc. 1927, 188
- 25) K. Tsujihara, N. Furukawa, K. Oae u. S. Oae, Bull. chem. Soc. Japan 42, 2631 (1969); C.A. 72, 21432u (1970)

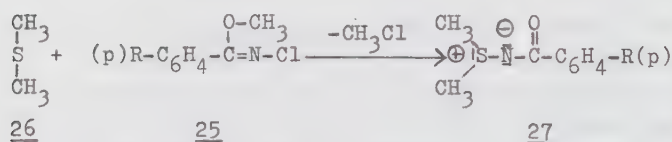
2.1.1.2. N-Halogen-carbonsäureamide

Aus N-Chloracetamid (22, X = Cl) ⁶⁾ bzw. N-Bromacetamid (22, X = Br) ^{26, 27)} und aliphatischen Sulfiden 5 erhält man bei -15° in Aceton/CCl₄ die Amido-sulfoniumsalze 23 $\equiv$ 16 (R = -CO-CH₃). Die Umsetzung mit (C₂H₅)₃N in CH₂Cl₂ bei 0° liefert daraus die N-Acetyl-S-S-dialkyl-sulfimide 24 $\equiv$ 15 (R = -CO-CH₃).



2.1.1.3. N-Chlor-carbonsäureimido-alkylester

N-Chlor-benzimido-methylester 25 (R = H, OCH₃) reagieren mit (CH₃)₂S (26) unter Bildung von CH₃Cl und N-Acyl-S-S-dimethyl-sulfimiden 27 (R = H, OCH₃) ²⁸⁾.



Der Mechanismus der Reaktion ist noch nicht geklärt.

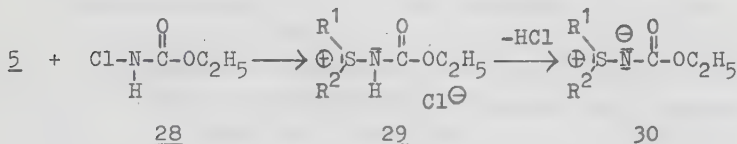
26) H. Kise, G.F. Whitfield u. D. Swern,
Tetrahedron Letters 1971, 1761

27) H. Kise, G.F. Whitfield u. D. Swern,
J. org. Chemistry 37, 1121 (1972)

28) A.J. Papa, J. org. Chemistry 35, 2837 (1970)

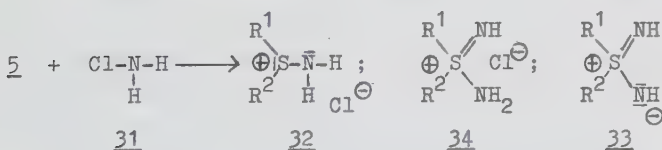
2.1.1.4. N-Chlor-äthylurethan

N-Chlor-äthylurethan (28) reagiert mit aliphatischen Thioäthern 5 in CH_2Cl_2 bzw. CCl_4 , zwischen 0° und -20° zu den N-Äthoxycarbonyl-S,S-dialkyl-sulfoniumsalzen 29 $\equiv$ 16 ($\text{R} = -\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{X} = \text{Cl}$). Aus diesen entstehen mit Triäthylamin die N-Äthoxycarbonyl-S,S-dialkyl-sulfimide 30 $\equiv$ 15 ($\text{R} = -\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$) (²⁹).



2.1.1.5. N-Chlor-amin und N-Chlor-alkylamine

Aliphatische Thioäther 5 reagieren in Acetonitril als Lösungsmittel, beim Einleiten eines gasförmigen Chloramin (31)/ NH_3 Gemisches zu den N-unsubstituierten Amino-sulfoniumsalzen 32 $\equiv$ 16 ($\text{R} = \text{H}$, $\text{X} = \text{Cl}$) (³⁰).

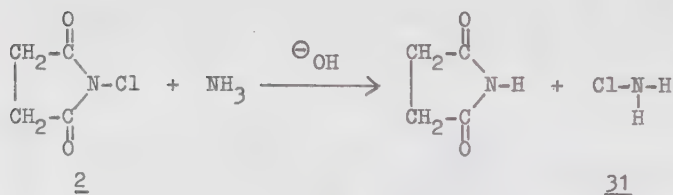


29) G.F. Whitfield, H.S. Beilan, D. Saika u. D. Swern, Tetrahedron Letters 1970, 3543

30) R. Appel, H.W. Fehlhaber, D. Hänssgen u. R. Schöllhorn, Chem. Ber. 99, 3108 (1966)

Bei einem Überschuß an Chloramin (31)/NH₃ findet eine weitergehende Aminierung des Thioäthers 5 zu 33 statt ³¹⁾. Mit Alkoholen statt Acetonitril als Lösungsmittel bleibt die Reaktion bei 34 stehen ^{30,32,33)}.

Eine Oxidationsreaktion von aliphatischen Thioäthern 5 mit N-Chlorsuccinimid (2) in wässrigem Medium führt zu S.S-Dialkyl-sulfodiimiden 33 und zu N-Amino-S.S-dialkyl-sulfoniumsalzen 32 ³⁴⁾. Der Mechanismus dieser Reaktion wurde von M. Haake nicht erwähnt. Die Umsetzung läßt sich jedoch nach den im Laufe dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen in der Zusammenfassung an dieser Stelle aufführen. Es bildet sich offensichtlich - im Gegensatz zu den eigenen Untersuchungen - aus N-Chlorsuccinimid (2) und Ammoniak in wässrigem Medium Chloramin (31), das dann mit den Sulfiden 5 reagiert.



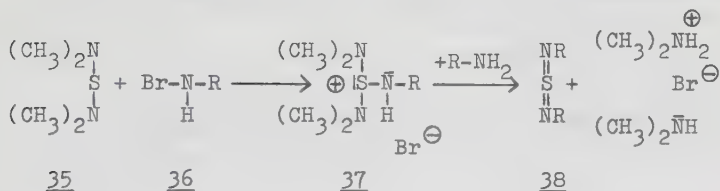
31) R.G. Laughlin u. W. Yellin, J. Amer. chem. Soc. 89, 2435 (1967)

32) J.A. Coglianò u. G.L. Braude, J. org. Chemistry 29, 1397 (1964)

33) R. Appel u. D. Hänssgen, Chem. Ber. 103, 3733 (1970)

34) M. Haake, Tetrahedron Letters 1970, 4449

Abweichend von Gl 1 (S. 10) verläuft die Umsetzung vom Bis-(dimethylamino)-sulfan (35) mit R-NH-Br 36 / / R-NH₂ (R = CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇). Es bildet sich zwar auch ein Amino-sulfoniumsalz 37 (R = CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇); jedoch greift das primäre Amin R-NH₂ dann nicht als Base an unter Bildung des Sulfimids, sondern nucleophil unter Bildung von sym. Dialkyl-schwefeldiimiden 38 (R = CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇) ³⁵⁾.



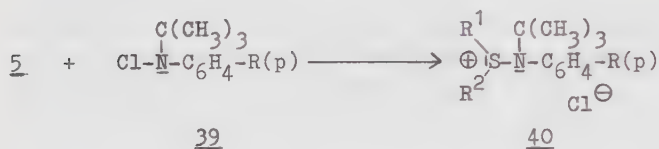
Diaryl- bzw. Dialkyl-schwefeldiimide 38 werden jedoch allgemein nach anderen Methoden hergestellt ³⁶⁻⁴²⁾.

-
- 35) R. Appel u. J. Kohnke, Chem. Ber. 103, 2152 (1970)
 - 36) R. Appel u. J. Kohnke, Chem. Ber. 104, 2648 (1971)
 - 37) M. Goehring u. G. Weis, Angew. Chem. 68, 678 (1956)
 - 38) B. Cohen u. A.G. Mac Diarmid, J. chem. Soc. A 1966, 1780
 - 39) D.H. Clemens, A.J. Bell u. J.L. O'Brien, Tetrahedron Letters 1965, 1487
 - 40) O.V. Kirsanov u. E.S. Levchenko, U.S.S.R. Pat. 154264; C.A. 60, 11949c (1964)
 - 41) W. Wucherpfennig u. G. Kreße, Tetrahedron Letters 1966, 1671
 - 42) G. Kresze u. H. Grill, Tetrahedron Letters 1969, 4117

2.1.1.6. Aromatische N-Chlor-amine

Aromatische N-Chlor-amine sind thermisch sehr instabil ⁴³⁻⁴⁵).

Die bei der Chlorierung von N-t-Butyl-anilinen mit Calciumhypochlorit intermediär auftretenden N-Chlorverbindungen 39 (R = CH₃, H, Cl) lassen sich mit aliphatischen Thioäthern 5 umsetzen, wobei Aminosulfoniumsalze 40 (R = CH₃, H, Cl) entstehen ⁴⁶).



Da die Reaktion an die Anwesenheit der N-t-Butylgruppe in 39 gebunden ist, sind einfache N-Aryl-amino-S.S-dialkyl-sulfoniumsalze 16 auf diese Weise nicht zugänglich.

43) R.S. Neale, R.G. Schepers u. M.R. Walsh,
J. org. Chemistry 29, 3390 (1964)

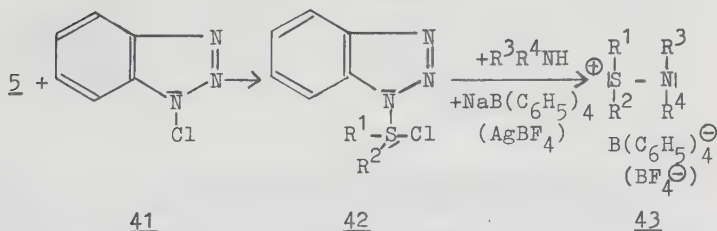
44) P. Haberfield u. D. Paul, J. Amer. chem. Soc.
87, 5502 (1965)

45) P.G. Gassman u. G.A. Campbell, J. Amer. chem.
Soc. 93, 2567 (1971)

46) P.G. Gassman, G. Gruetzmacher u. R.H. Smith,
Tetrahedron Letters 1972, 497

2.1.1.7. N-Chlor-aromaten

1-Chlor-benzotriazol (41) reagiert mit Dialkyl- und Alkyl-arylsulfiden 5 in CH_2Cl_2 bei -78° unter Bildung von 42 (47).



Die Autoren nehmen eine kovalente Bindung in 42 an (siehe auch 2.1.2.3.) schließen aber auch einen ionischen Charakter nicht aus.

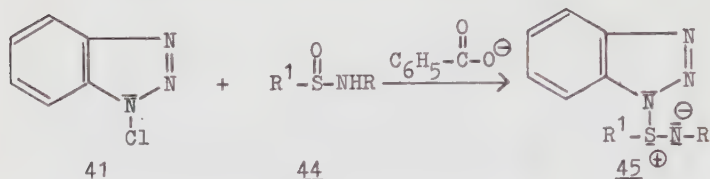
Bei Zugabe von prim. oder sek. Aminen zusammen mit $\text{Na}^+ \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^{\ominus}$ bzw. $\text{Ag}^+ \text{BF}_4^{\ominus}$ zu 42, entstehen kristalline Amino-sulfonium-tetrafluoroborate bzw. -tetrafluoroborate 43.

Diese Arbeit, die eine Substitution eines Amino-restes an einem Amino-sulfonium-chlorid 42 beinhaltet, erschien nach Beendigung der in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen über ähnliche Reaktionen ⁺).

+) Das Eingangsdatum der Veröffentlichung eigener Untersuchungen ⁸⁾ (23. Dezember 1971) liegt vor dem Erscheinungsdatum der Veröffentlichung von C.R. Johnson ⁴⁷⁾.

47) C.R. Johnson, C.C. Bacon u. W.D. Kingsbury, Tetrahedron Letters 1972, 501

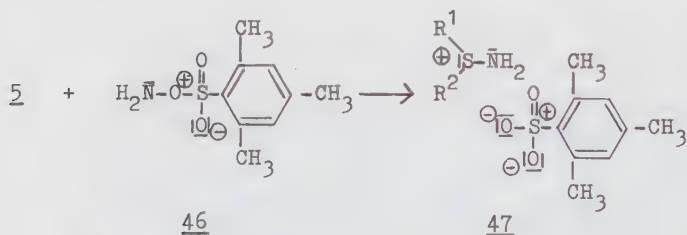
Läßt man 1-Chlor-benzotriazol (41) in Anwesenheit von $\text{Na}^{\oplus} \text{Benzoat}^{\ominus}$ auf Sulfinamide 44 bei 0° in CH_2Cl_2 einwirken, so bilden sich Sulfimide 45 ⁴⁸⁾.



2.1.1.8. O-Mesitylensulfonyl-hydroxylamin

Eine zur Darstellung von Sulfimiden 15 ($\text{R} = \text{H}$, Tosyl, Benzoyl, Acetyl, Carbäthoxy und 2.4-Dinitrophenyl) geeignete Methode wurde kürzlich veröffentlicht ⁴⁹⁾.

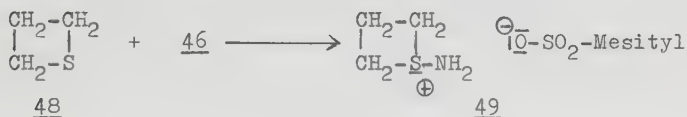
Die Umsetzung von äquimolaren Mengen von Sulfiden 5 mit O-Mesitylensulfonyl-hydroxylamin (46) in CH_2Cl_2 bei Zimmertemperatur liefert Amino-sulfoniumsalze 47 $\equiv$ 16 ($\text{R} = \text{H}$, $\text{X} = \text{O}-\text{SO}_2$ -Mesitylen).



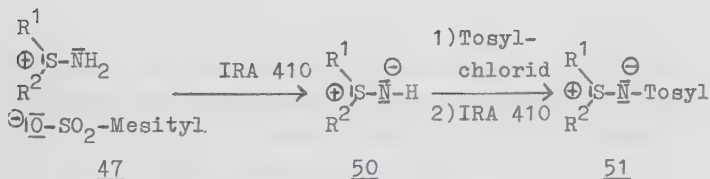
48) F. Wudl, C.K. Brush u. T.B.K. Lee, Chem. Commun. 1972, 151

49) Y. Tamura, K. Sumoto, J. Minamikawa u. M. Ikeda, Tetrahedron Letters 1972, 4137

Mit 46 reagieren Dialkyl-, Alkyl-aryl- und Diarylthioäther 5. Besonders interessant ist die Reaktion des Thietans (48) mit 46 bei -20° zum Amino-sulfoniumsalz 49, welches damit erstmalig zugänglich ist +).



Aus den Verbindungen 47, ausgenommen $\underline{49} \equiv \underline{47}$ ($\text{R}^1, \text{R}^2 = -(\text{CH}_2)_3-$), erhält man durch Behandeln mit dem Ionenaustauscherharz Amberlite IRA 410 die Sulfimide $\underline{50} \equiv \underline{15}$ ($\text{R} = \text{H}$).

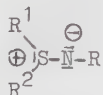


+) Thiiranium- und Thietanium-salze sind nur dann stabil, wenn das Anion nicht nucleophil (z.B. $\text{BF}_4^{\ominus}$ 50) oder stark raumerfüllend ist (z.B. $\text{O}^{\ominus}\text{-SO}_2\text{-2.4.6-Trinitro-phenyl}$ ⁵¹).

50) B.M. Trost, W.L. Schinski, F. Chen u. I.B. Mantz, J. Amer. chem. Soc. 93, 676 (1971)

51) D.J. Pettitt u. G.K. Helmkamp, J. org. Chemistry 29, 2702 (1964)

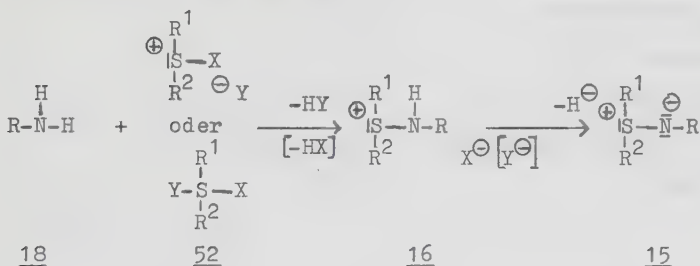
Bei den Diarylsulfiden lassen sich auch die Sulfimide 15 (R = Benzoyl, Acetyl, Carbäthoxy und 2.4-Dinitrophenyl) erhalten, wenn man auf 50 Benzoylchlorid, Acetylchlorid, Chlorameisensäure-äthylester und 2.4-Dinitro-fluorbenzol anstelle von Tosylchlorid einwirken läßt.



15

2.1.2. Darstellung von Sulfimiden aus reaktiven Sulfoniumsalzen oder kovalenten, vierbindigen Schwefelverbindungen und Aminen bzw. Amiden

Für die in diesem Kapitel beschriebenen Sulfimidsynthesen gilt folgendes Reaktionsprinzip:

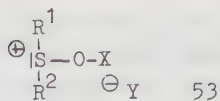


Reaktive Sulfoniumsalze oder kovalent, vierbindige Schwefelverbindungen 52 werden von Aminen bzw. Amiden 18 nucleophil angegriffen. Aus den Sulfoniumsalzen 16, die je nach Substitution mit dem Anion $\text{X}^\ominus$ bzw. $\ominus \text{Y}$ vorliegen können, sind mit Basen die Sulfimide 15 zugänglich.

Folgende reaktive Sulfoniumsalze bzw. kovalent, vierbindige Schwefelverbindungen 52 wurden umgesetzt:

2.1.2.1. Oxosulfonium-Zwischenprodukte

Bei der Umsetzung von Sulfoxiden mit "aktivierenden" Agenzien bilden sich reaktive Oxosulfoniumionen 53.



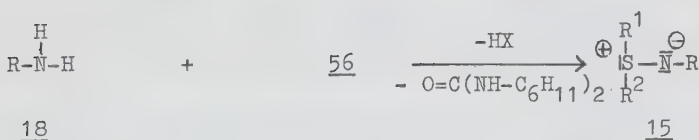
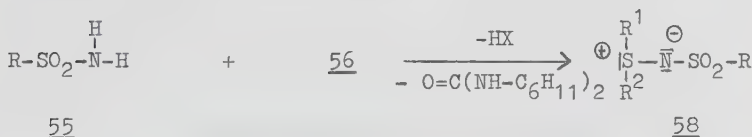
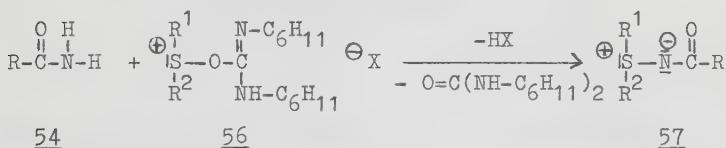
Als "aktivierende" Agenzien lassen sich verschiedene Verbindungsklassen verwenden:

Dicyclohexylcarbodiimid	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}=\text{C}=\text{NC}_6\text{H}_{11}$	52-54)
Essigsäureanhydrid	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$	52, 55-58)
Phosphorpentoxid	P_4O_{10}	
Schwefeltrioxid	SO_3	59)
Arylcyanate	$\text{Aryl}-\text{O}-\text{CN}$	
N-Sulfinyl-sulfonamide	$\text{R}-\text{SO}_2-\text{N}=\text{S}=\text{O}$	
Isocyanate	$\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	

-
- 52) M.G. Burdon u. J.G. Moffatt, J. Amer. chem. Soc. 87, 4656 (1965)
- 53) M.G. Burdon u. J.G. Moffatt, J. Amer. chem. Soc. 88, 5855 (1966)
- 54) M.G. Burdon u. J.G. Moffatt, J. Amer. chem. Soc. 89, 4725 (1967)
- 55) J.D. Albright u. L. Goldman, J. Amer. chem. Soc. 87, 4214 (1965)
- 56) Y. Hayashi u. R. Oda, J. org. Chemistry 32, 457 (1967)
- 57) G.R. Pettit u. T.H. Brown, Canad. J. Chem. 45, 1306 (1967)
- 58) P. Claus, Mh. Chem. 99, 1034 (1968)
- 59) J.R. Parikh u. W.v.E. Doering, J. Amer. chem. Soc. 89, 5505 (1967)

2.1.2.1.1. Reaktionen mit Dicyclohexylcarbodiimid

Einfache Carbonsäureamide 54 ($R = C_6H_5$, $-CH_2-\beta$ -Naphthyl) ¹⁶⁾, Sulfonsäureamide 55 ($R = (p)CH_3-C_6H_4-$, $(p)CH_3O-C_6H_4-$, $(p)NO_2-C_6H_4-$, $C_6H_5-CH_2-$) ⁶⁰⁾ und aromatische Amine 18 ($R = (p)NO_2-C_6H_4-$, $(m)NO_2-C_6H_4-$, $3,5-(NO_2)_2C_6H_3-$) ⁶¹⁾ reagieren rasch mit dem Zwischenprodukt 56 aus aliphatischen Sulfoxiden und Dicyclohexylcarbodiimid (wasserfreie H_3PO_4 als Katalysator) zu den Sulfimiden 57, 58 und 15.

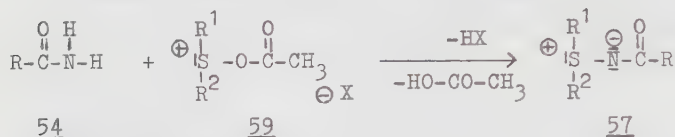


60) U. Lerch u. J.G. Moffatt, J. org. Chemistry, 36, 3686 (1971)

61) U. Lerch u. J.G. Moffatt, J. org. Chemistry, 36 3861 (1971)

2.1.2.1.2. Reaktionen mit Essigsäureanhydrid

Das Zwischenprodukt 59 aus aliphatischen Sulfoxiden und Essigsäureanhydrid reagiert mit Amiden von starken Säuren, wie Carbonsäureamide 54 ($R = CCl_3, CHCl_2$) und Sulfonsäureamide 55 ($R = (p)CH_3-C_6H_4-$) zu den Sulfimiden 57 und 58 ²³⁾.

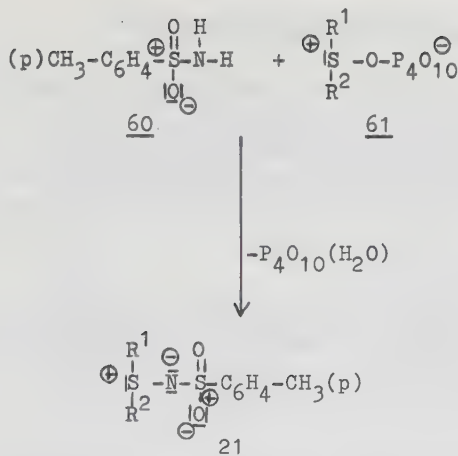


2.1.2.1.3. Reaktionen mit Phosphorpentoxid

N-(p)Tosyl-sulfimide 21 sind aus (p)Toluolsulfonamid (60), Dialkyl- bzw. Diarylsulfoxiden und P_4O_{10} in $CHCl_3$ Lösung zugänglich. Als Zwischenprodukt wird 61 angenommen ²³⁾.

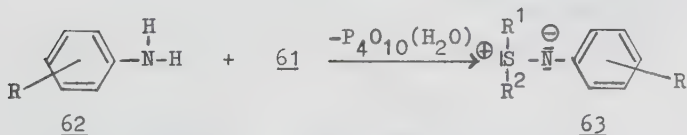
Zur Darstellung von N-(p)Tosyl-S.S-alkylaryl-sulfimiden ⁶²⁾ 21 ist ein Zusatz von $(C_2H_5)_3N$ notwendig.

62) J. Day u. D.J. Cram, J. Amer. chem. Soc. 87, 4398 (1965)



N-Acyl-sulfimide 57 entstehen nur mit schlechten Ausbeuten ¹⁶⁾.

P. Claus u. W. Vycudilik ^{63,64)} untersuchten die Umsetzung von substituierten Anilinen 62 mit 61 und erhielten erstmals die N-Aryl-S.S-dialkyl-sulfimide 63.



Es gelingt nicht immer die N-Aryl-sulfimide 63 rein aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren. Die Ausbeuten an Sulfimiden 63 hängen z. T. sehr stark vom Rest R ab ⁶⁵⁾.

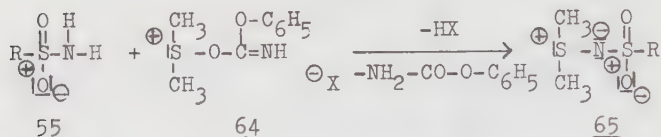
63) P. Claus u. W. Vycudilik, Tetrahedron Letters 1968, 3607

64) P. Claus u. W. Vycudilik, Mh. Chem. 101, 396 (1970)

65) P. Claus, Universität Wien, pers. Mitteilung

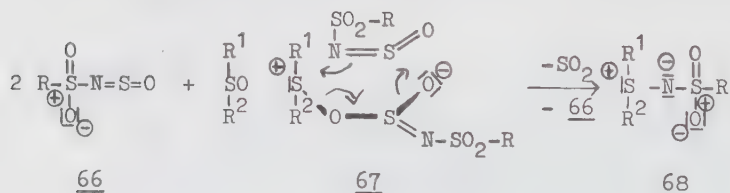
2.1.2.1.4. Reaktionen mit Arylcyanaten

Arylcyanate reagieren mit Dimethylsulfoxid unter Säurekatalyse zu den Zwischenprodukten 64, die bei 100° mit Sulfonamiden 55 ($R = (p)CH_3-C_6H_4-$, $(p)NO_2-C_6H_4-$) die N-Sulfonyl-sulfimide 65 geben ⁶⁶).



2.1.2.1.5. Reaktionen mit N-Sulfinyl-sulfonamiden

N-Sulfinyl-sulfonamide 66 ($R = (p)CH_3-C_6H_4-$, CH_3) geben mit Dialkyl-, Alkylaryl- und Diarylsulfoxiden nach Art einer Wittig Reaktion unter SO_2 Abspaltung die N-Sulfonyl-sulfimide 68 ⁶⁷). Der Übergangszustand beim nucleophilen Angriff auf das Oxosulfoniumsalz 67 besitzt die geometrische Form einer trigonalen Bipyramide ⁶²).

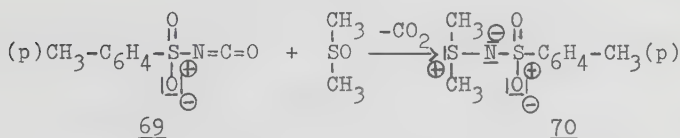


66) D. Martin u. H.J. Niclas, Chem. Ber. 102, 31 (1969)

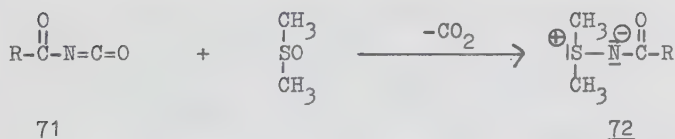
67) G. Schulz u. G. Kresze, Angew. Chem. 75, 1022 (1963)

2.1.2.1.6. Reaktionen mit Isocyanaten

In einer exothermen Reaktion entsteht aus (p)Toluol-sulfonyl-isocyanat (69), und Dimethylsulfoxid das N-(p) Tosyl-S.S-dimethyl-sulfimid (70) ^{68,69}). Die reaktive Oxosulfonium-Zwischenstufe ist ähnlich der bei N-Sulfinyl-sulfonamiden unter 2.1.2.1.5.



N-(Halogenacetyl)-sulfimide 72 (R = CCl₃, CHCl₂) werden analog durch Kondensation von Halogenacetyl-isocyanaten 71 mit Dimethylsulfoxid dargestellt ⁶⁹).



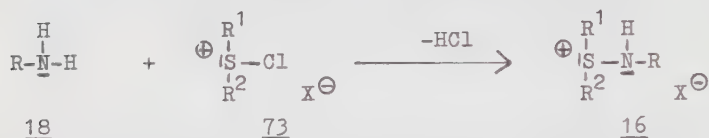
68) C. King, J. org. Chemistry 25, 352 (1960)

69) R. Appel u. H. Rittersbach, Chem. Ber. 97, 852 (1964)

70) R. Neidlein u. E. Heukelbach, Arch. Pharm. (Weinheim) 299, 64 (1966); C.A. 64, 15736h (1966)

2.1.2.2. Halosulfonium-Verbindungen

Gleichzeitig zu den in dieser Dissertation beschriebenen N-Alkylamino-S.S-dialkyl-sulfoniumsalzen wurden solche Verbindungen 16 ($R = CH(CH_3)_2$; $X = SbCl_6^-$) von Appel u. Mitarbeitern ⁷¹⁾ aus den von Meerwein u. Mitarbeitern ⁷²⁾ gefundenen Chloro-dialkyl-sulfonium-hexachloroantimonaten 73 ($X = SbCl_6^-$) und einem primären Amin 18 dargestellt.



Mit Äthylendiamin $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ gelang auch die Darstellung eines Bis-amino-sulfoniumsalzes.

Die Reaktion des Chloro-bis-(p-methoxy-phenyl)-sulfoniumchlorids (73, $R^1 = R^2 = (p)CH_3O-C_6H_4-$; $X = Cl^-$) in flüssigem Ammoniak (18, $R = H$) führte zum ersten N-Amino-S.S-diaryl-sulfoniumsalz 16 ($R = H$; $X = Cl^-$) ⁷³⁾.

71) F. Knoll, M.F. Müller-Kalben u. R. Appel, Chem. Ber. 104, 3716 (1971)

72) H. Meerwein, K.F. Zenner u. R. Gipp, Liebigs Ann. Chem. 688, 67 (1965)

73) R. Appel u. W. Büchner, Chem. Ber. 95, 2220 (1962)

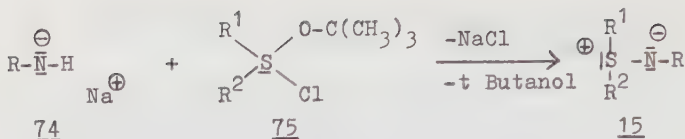
2.1.2.3. Kovalente, vierbindige Schwefel-Zwischenverbindungen

Kovalente, vierbindige Schwefel-Zwischenverbindungen, analog der gut untersuchten Verbindung SF_4 , wurden seit kurzem speziell bei Halogenverbindungen des Schwefels im flüssigen und festen Zustand gefunden bzw. werden zur Zeit noch diskutiert (47, 74-81).

Aus aliphatischen bzw. aromatischen Sulfiden und t-Butylhypochlorit bildet sich in wasserfreien Medien bei -50 bis -60° die kovalente Zwischenverbindung 75, die dann mit Alkalisalzen von Amiden 74

($\text{R} = \text{CN}, \text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_2\text{-}, \text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-}, \text{CH}_3\text{-CO-}, \text{CH}_2\text{Cl-CO-}, \text{CHCl}_2\text{-CO-}$) umgesetzt, die entsprechenden Sulfimide 15 liefert (82).

-
- 74) I.B. Douglass, K.R. Brower u. F.T. Martin, J. Amer. chem. Soc. 74, 5770 (1952)
- 75) E.L. Muetterties u. R.A. Schunn, Quart. Rec. chem. Soc. 20, 245 (1966)
- 76) E.N. Givens u. H. Kwart, J. Amer. chem. Soc. 90, 378 (1968)
- 77) C.R. Johnson u. J.J. Rigau, J. Amer. chem. Soc. 91, 5398 (1969)
- 78) N.C. Baenziger, R.E. Buckles, R.J. Maner u. T.D. Simpson, J. Amer. chem. Soc. 91, 5749 (1969)
- 79) J.C. Martin u. R.J. Arhart, J. Amer. chem. Soc. 93, 2339, 2341 (1971)
- 80) G.E. Wilson Jr, u. M.M. Yang Chang, Tetrahedron Letters 1971, 875
- 81) W.A. Sheppard, J. Amer. chem. Soc. 93, 5597 (1971)
- 82) D. Swern, I. Ikeda u. G.F. Whitfield, Tetrahedron Letters 1972, 2635

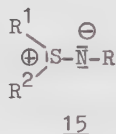


Aromatische Amine lassen sich auf diese Weise nicht umsetzen.

Das gleiche Zwischenprodukt 75 mit einem cyclischen Thioäther ist ebenfalls in der Literatur beschrieben ⁷⁷⁾.

2.1.2.4. Ionogene bzw. kovalente Schwefel-tetra-halogenide

Verwandt mit den Sulfimiden sind die Iminoschwefel-dihalogenide 15 ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Halogen}, \text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}, \text{Halogen}$).



Die ersten Vertreter dieser Klasse waren

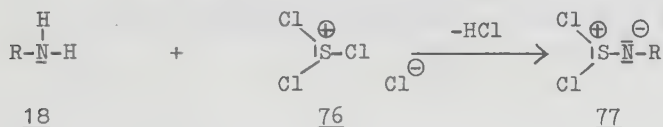
15 ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Cl}; \text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) ⁸³⁾ und

15 ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R} = \text{F}$) ⁸⁴⁾.

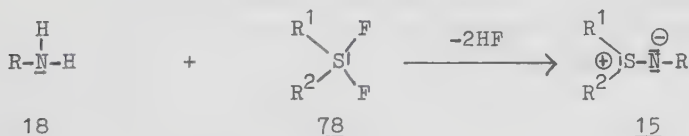
83) A. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. 274, 173 (1893)

84) O. Glemser u. H. Schröder, Z. anorg. allg. Chem. 284, 97 (1956)

Aus aromatischen Aminen oder Alkylamin-hydrochloriden 18 sind mit einem Überschuß an SCl_2 (wahrscheinlich über ein intermediäres $\text{SCl}_3^{\oplus} \ominus \text{Cl}$ 76) die Verbindungen 77 ($\text{R} = (\text{o})\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$, $2.4.6\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-}$, $2.4.6\text{-Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-}$, $(\text{CH}_3)_3\text{C-}$, $\text{-N=C(CH}_3)_2$) zugänglich ⁸⁵⁾.



Aus Methylamin (18, $\text{R} = \text{CH}_3$) und Schwefeltetrafluorid (78, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{F}$) läßt sich bei tiefen Temperaturen das N-Methylimino-schwefeldifluorid (15, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{F}$; $\text{R} = \text{CH}_3$) darstellen ⁸⁶⁾.



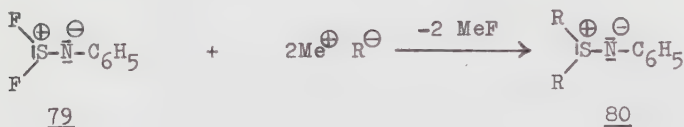
Mit überschüssigem Methylamin reagiert 15 ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{F}$; $\text{R} = \text{CH}_3$) weiter zu R-N=S=N-R .

85) L.N. Markovskii u. E.S. Levchenko, Zh. Organ. Khim. 2(8), 1524 (1966); C.A. 66, 46177d (1967)

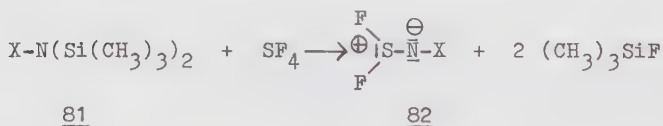
86) B. Cohen u. A.G. Mac Diarmid, Angew. Chem. 75, 207 (1963)

Die Darstellung von Iminoschwefel-difluoriden 15 ($R^1 = R^2 = F$) gelingt auch durch Umsetzung von SF_4 mit anorg. bzw. org. Verbindungen mit $C=N$ Doppel- und $C\equiv N$ Dreifachbindungen (Cyanate, Isocyanate, Nitrile, Dicyan, Thiocyanate, Halogencyane usw.) ⁸⁷⁾.

Die Sulfimide 80 ($R = -OCH_3, -C_6H_5$) sind aus den Iminoschwefel-difluoriden 79 zugänglich durch Umsetzung mit Alkoholaten ($Na^+OCH_3^-$) bzw. Carbanionen ($Li^+C_6H_5^-$) ⁸⁷⁾.



Eine weitere Darstellungsmethode für Iminoschwefel-difluoride 82 ($X = Cl, Br$) ist die Umsetzung von N-Halogen-bis-(trimethylsilyl)-aminen 81 ($X = Cl, Br$) mit SF_4 ⁸⁸⁾.



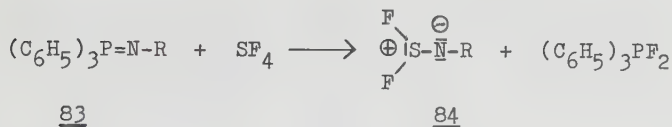
87) W.C. Smith, C.W. Tullock, R.D. Smith u.

U.A. Engelhardt, J. Amer. chem. Soc. 82, 551 (1960)

88) K. Seppelt u. W. Sundermeyer, Angew. Chem.

81, 785 (1969)

Die Verbindungen 84 ($R = C_6H_5, C_2H_5, Si(CH_3)_3, H$) lassen sich aus den entsprechenden Imino-triphenylphosphoranen 83 mit SF_4 darstellen ⁸⁹⁾, wobei die Verbindungen 84 ($R = Si(CH_3)_3, H$) nicht stabil sind ⁹⁰⁾.

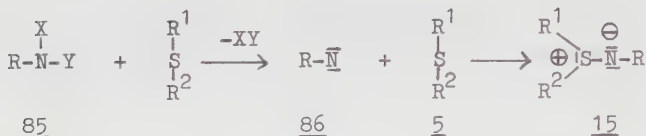


89) R. Appel u. E. Laßmann, *Z. Naturforsch.* 26 b, 73 (1971)

90) R. Appel u. E. Laßmann, *Chem. Ber.* 104, 2246 (1971)

2.1.3. Darstellung von Sulfimiden über Nitren- Zwischenstufen

Den hier aufgeführten Sulfimidsynthesen liegt folgendes Reaktionsprinzip zugrunde:



Durch α -Eliminierung am Stickstoffatom in Verbindung 85 entsteht ein Nitren 86. Dieses greift das Sulfid 5 elektrophil unter Bildung des Sulfimids 15 an.

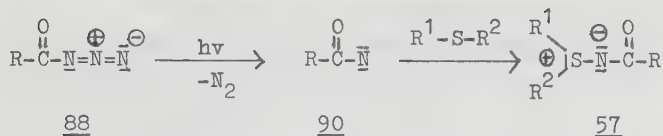
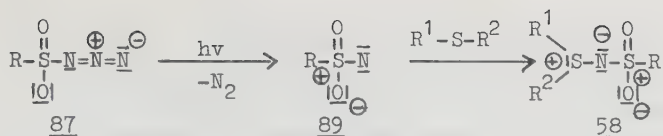
2.1.3.1. Photolyse von Säureaziden

Sulfonsäureazide 87 ($\text{R} = (\text{p})\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$, $(\text{p})\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$, $(\text{p})\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-}$) bzw. Carbonsäureazide 88 ($\text{R} = \text{O-CH}_3$, $\text{O-C}_2\text{H}_5$, C_6H_5) liefern beim Belichten die Nitrene 89 bzw. 90. Diese werden vom aliphatischen Thioäther 5, der als Lösungsmittel dient abgefangen, wobei die Sulfimide 58⁹¹⁾ bzw. 57^{92,93)} entstehen.

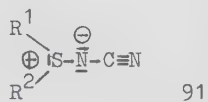
91) L. Horner u. A. Christmann, Chem. Ber. 96, 388 (1963)

92) W. Ando, N. Ogino u. T. Migita, Bull. chem. Soc. Japan 44, 2278 (1971)

93) Y. Hayashi u. D. Swern, Tetrahedron Letters 1972, 1921

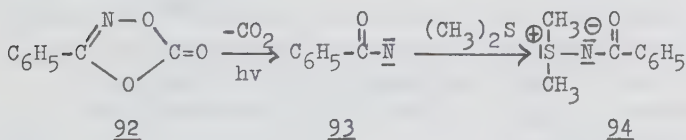


Analog entstehen aus Cyanazid $\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}=\text{N}=\text{N}^{\oplus}$ und Dialkyl-, Alkylaryl- bzw. Diarylthioäthern die entsprechenden Sulfimide 91 ⁹⁴⁾.



2.1.3.2. Photolyse von Δ^2 -1.4.2-Dioxazolinonen-(5)

Die Photolyse des 3-Phenyl- Δ^2 -1.4.2-dioxazolinons-(5) (92) liefert in wasserfreiem Dimethylsulfid über die hypothetische Nitren-Zwischenstufe 93 das Sulfimid 94 ⁹⁵⁾.

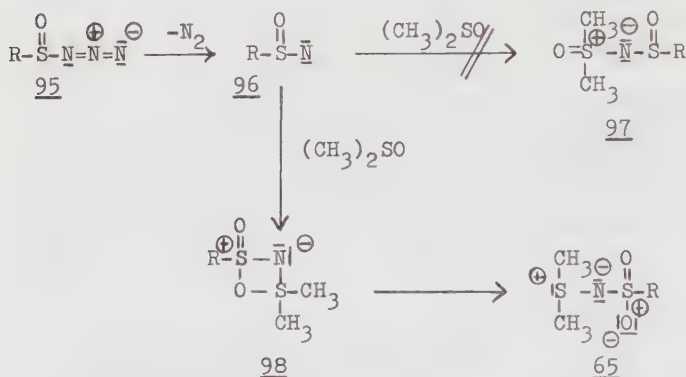


94) Marsh, Frank D, U.S. 3,505,401; C.A. 72, 132102f (1970)

95) J. Sauer u. K.K. Mayer, Tetrahedron Letters 1968, 319

2.1.3.3. Thermolyse von Sulfinsäureaziden

Die Thermolyse von Arylsulfinsäureaziden 95 ($R = C_6H_5, (p)CH_3-C_6H_4-$) liefert die Nitrene 96. Diese reagieren mit Dimethylsulfoxid zu N-Sulfonyl-S.S.-dimethyl-sulfimiden 65 und nicht zu den erwarteten Sulfoximiden 97 96).



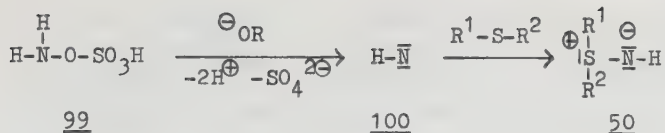
Als Zwischenzustand wird 98 angenommen.

2.1.3.4. Baseninduzierte α -Eliminierung an Hydroxylamin-O-sulfonsäure

Die am Stickstoff unsubstituierten ("freien") S.S.-Dialkyl-sulfimide 50 erhielten zuerst Appel u. Mitarbeiter ⁹⁷⁾ durch Umsetzung von Hydroxylamin-O-sulfonsäure (99) mit aliphatischen Thioäthern und Natrium-alkoholat.

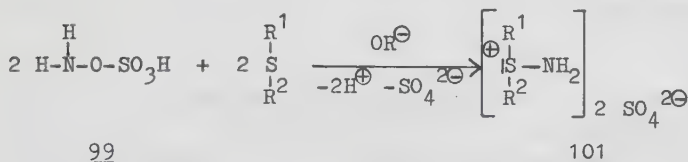
96) T.J. Maricich u. V.L. Hoffman, Tetrahedron Letters 1968, 319

97) R. Appel, W. Büchner u. E. Guth, Liebigs Ann. Chem. 618, 53 (1968)



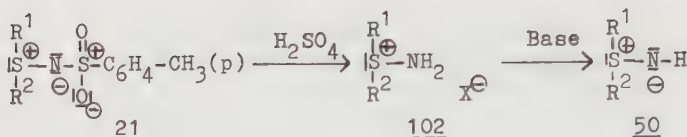
Durch baseninduzierte α -Eliminierung soll aus 99 das Nitren 100 gebildet werden, das dann mit dem Thioäther das Sulfimid 50 liefert.

Als ergiebiger erwies sich jedoch die Aminosulfonium-sulfate 101 darzustellen und dann mit Basen die Sulfimide 50 zu erzeugen ¹⁴⁾.



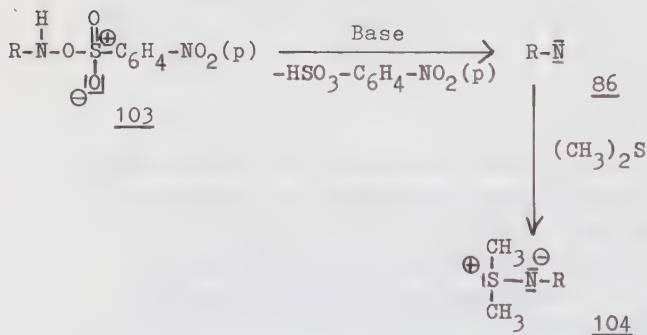
Alle Arten von am Stickstoff unsubstituierten Sulfimiden 50 (aliphatisch, aromatisch und gemischt) sind, neben der bereits in 2.1.1.8. S.18 ⁴⁹⁾ beschriebenen Methode auch aus N-(p)Tosyl-sulfimiden 21 und Schwefelsäure, über die Aminosulfoniumsalze 102 ($\text{X} = \text{HSO}_4^-$ bzw. $\text{SO}_3^--\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3(\text{p})$) zugänglich ⁹⁸⁾.

98) N. Furukawa, T. Omata, T. Yoshimura, T. Aida u.
S. Oae, Tetrahedron Letters 1972, 1619



2.1.3.5. Baseninduzierte α -Eliminierung an Sulfonoxysulfonamiden und Sulfonoxysulfonurethanen

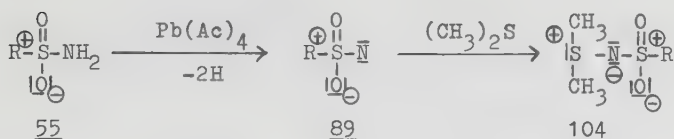
Sulfonoxysulfonamide 103 ($\text{R} = -\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3(\text{p})$, $-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5$) und Sulfonoxysulfonurethane 103 ($\text{R} = -\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$) zerfallen beim Erwärmen in Dimethylsulfid, bei Anwesenheit von Basen (Triäthylamin), in Nitrene 86. Die Abfangreaktion mit Dimethylsulfid liefert die Sulfimide 104 ⁹⁹⁾.



99) M. Okahara u. D. Swern, Tetrahedron Letters 1969, 3301

2.1.3.6. Blei-(IV)-acetat-Oxidation von Sulfonamiden

Sulfonamide 55 ($R = -SO_2-C_6H_4-CH_3(p)$, $-SO_2-N(C_2H_5)_2$, $-SO_2-N(CH_2)_5$) reagieren mit Blei-(IV)-acetat in $(CH_3)_2S$ zu N-Sulfonyl-sulfimiden 104 ^{100,101}).



Die Autoren nehmen Sulfonylnitrene 89 als Zwischenstufe der Reaktion an.

2.1.3.7. Thermolyse von Chloramin T

Eine neue Klasse von Sulfimiden 107 entsteht bei der Reaktion von Trithionen 106 mit Chloramin T (20) ¹⁰²). Es werden Sulfonylnitrene 105 als Zwischenstufen angenommen, wie man sie bei der Kupfer-katalysierten thermischen Zersetzung von Chloramin T (20) beobachtet ¹⁰³).

100) T. Ohashi, K. Matsunaga, M. Okahara u. S. Komori, Synthesis 1971, 96

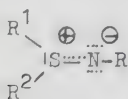
101) M. Okahara, K. Matsunaga u. S. Komori, Synthesis 1972, 203

102) S. Tamagaki u. S. Oae, Tetrahedron Letters 1972, 1159

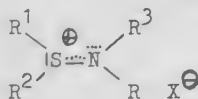
103) D. Carr, T.P. Seden u. R.W. Turner, Tetrahedron Letters 1969, 477

2.2. Bindungsverhältnisse in den beschriebenen Sulfimiden und Amino- bzw. Amido-sulfoniumsalzen

Wie bei den verwandten Sulfoxiden und Sulfonen konnte bei den Sulfimiden 15 und Amino-sulfoniumsalzen 108 eine p π - d π - Wechselwirkung nachgewiesen werden (15,29,104-110).



15



108

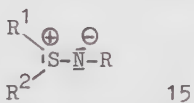
-
- 104) A. Kucsman, F. Ruff u. I. Kapovits, Tetrahedron 22, 1575 (1966)
- 105) A. Kucsman, F. Ruff, I. Kapovits u. J. G. Fischer, Tetrahedron 22, 1843 (1966)
- 106) A. Kucsman, A. Kalman u. I. Kapovits, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 53, 97 (1967); C.A. 69, 55211z (1968)
- 107) A. Kucsman, I. Kapovits u. F. Ruff, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 54, 153 (1967); C.A. 68, 48840e (1968)
- 108) K. Tsujihara, N. Furukawa u. S. Oae, Bull. chem. Soc. Japan 43, 2153 (1970)
- 109) P. Claus u. W. Vycudilik, Mh. Chem. 101, 405 (1970)
- 110) R.E. Cook, M.D. Glick, J.J. Rigau u. C.R. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 93, 924 (1971)

Sie ist bei den Sulfimiden (π -Bindung etwa von mittlerer Bindungsordnung) stärker als bei den Amino-sulfoniumsalzen, und in jedem Falle stark von den Substituenten R, sowohl am Stickstoff als auch am Schwefel abhängig.

Die S-N Bindung der Sulfimide besitzt aber, trotzdem beträchtlichen semipolaren Charakter. Die $S^{\oplus}-N^{\ominus}$ σ -Bindung ist polarisiert und auch bei der $p\pi-d\pi$ Bindung liegt das Gebiet der π -Überlappung ziemlich nahe am Stickstoff.



Man formuliert bei den Sulfimiden 15 deshalb besser die Ylidform.



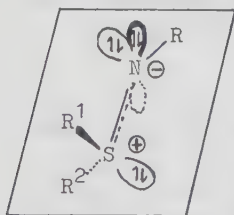
Für eine $p\pi-d\pi$ -Bindung in den Sulfimiden 15 wie auch in ihren Salzen 108 sprechen folgende Tatsachen:

Durch Röntgenstrukturuntersuchungen ¹⁰⁶⁻¹¹⁴⁾ konnte eine sp^2 -Hybridisierung am Stickstoff von 15 und 108 nachgewiesen werden.

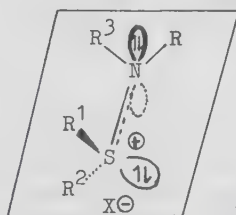
-
- 111) A. Kalmann, Acta Cryst. 22, 501 (1967)
 - 112) A. Kalmann, B. Duffin u. A. Kucsman, Acta Cryst. 27, 586 (1970)
 - 113) P. Mezey u. A. Kucsman, Chem. Commun. 1971, 1448
 - 114) P. Mezey u. A. Kucsman, J. chem. Soc. im Druck

Röntgenstrukturanalysen und MO-Berechnungen ¹⁰⁶⁻¹¹⁴
bzw. IR-Spektren ^{29,63,104,105,108,109}) zeigen eine
Verkürzung der S-N Bindungslänge gegenüber einer
Einfachbindung bzw. eine höhere S-N Bindungsordnung
in den Verbindungen 15 und 108.
Die Basizität der Sulfimide 15 ist relativ gering ¹⁵⁾.

Für den kristallinen Zustand ergeben sich folgende
stabilen Konformationen für 15 ¹⁰⁵⁻¹⁰⁷⁾ und 108 ¹¹⁰⁾,
die durch die Abstoßung der freien Valenz-Elektronen-
paare am Schwefel und Stickstoff bedingt sind.



15

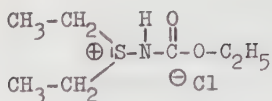


108

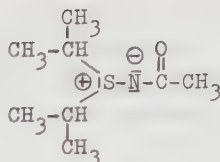
Eine behinderte Drehbarkeit um die N-S Bindung in-
folge der Ausbildung einer $p\pi-d\pi$ -Bindung konnte
bei den Sulfimiden 15 und auch bei den Amino-
sulfoniumsalzen 108 H-NMR-spektroskopisch nicht
nachgewiesen werden ^{109,115)}.

Bei den Verbindungen ^{109 29)} und ^{110 27)} glauben
Swern u. Mitarbeiter zwar einen Beweis für die be-
hinderte Rotation um die S-N Bindung gefunden zu
haben.

115) F. Ruff, A. Kucsman, I. Schuster u. I. Kapo-
vits, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 58, 85 (1968)



109



110

Sie deuten die Aufspaltung der $\text{CH}_3\text{-CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}\text{-S}^\oplus\text{-CH}_\text{C}\text{H}_\text{D}\text{-CH}_3$ Protonen von 109 als zwei Quartetts von magnetisch nicht äquivalenten $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S}^\oplus$ Gruppen. Der Grund dafür soll in der Ausbildung von bevorzugten Konformeren liegen, welche durch die Abstoßung der freien Elektronenpaare an Stickstoff und Schwefel entstehen.

In Wirklichkeit handelt es sich aber bei der H-NMR-spektroskopisch beobachtbaren Aufspaltung um ein ABX_3 -System. Die Protonen H_A und H_B bzw. H_C und H_D sind chemisch nicht äquivalent. Dies führt in jedem Falle zu der beobachtbaren Aufspaltung (siehe auch 3.1.3.2. S. 62)

Auch bei der erst kürzlich beschriebenen Verbindung 110 deuten Swern und Mitarbeiter die Aufspaltung der $\text{C}_\text{A}\text{H}_3(\text{C}_\text{B}\text{H}_3)\text{CH-S}^\oplus\text{-CH}(\text{C}_\text{C}\text{H}_3)\text{C}_\text{D}\text{H}_3$ Gruppen als zwei Dubletts (ein Dublett von $\text{C}_\text{A}\text{CH}_3$ und $\text{C}_\text{B}\text{CH}_3$ / ein Dublett von $\text{C}_\text{C}\text{H}_3$ und $\text{C}_\text{D}\text{H}_3$) wegen magnetischer Nicht-äquivalenz.

Als Gründe geben die Autoren eine behinderte Rotation um die S-N Bindung an, hervorgerufen durch einen partiellen Doppelbindungscharakter und sterische Wechselwirkungen durch die i-Propylgruppen.

Jedoch liegt auch hier der Grund für die beobachtbare Aufspaltung in einer chemischen Nichtäquivalenz der Gruppen $C_A\text{CH}_3$ und $C_B\text{CH}_3$ bzw. $C_C\text{CH}_3$ und $C_D\text{CH}_3$.

Somit liegen keine H-NMR-spektroskopischen Beweise für eine behinderte Rotation um die S-N Bindung bei Sulfimiden und Amino-sulfoniumsalzen vor.

3. EIGENE ARBEITEN

3.1. N-Imido-S.S-dialkyl-sulfoniumsalze als Zwischenprodukte bei der Chlorierung von Thioäthern mit N-Chlorsuccinimid

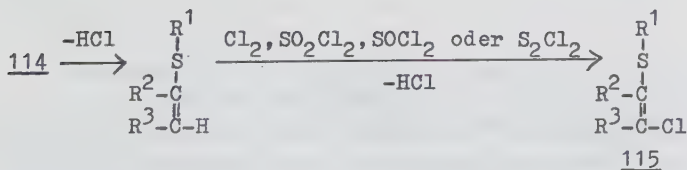
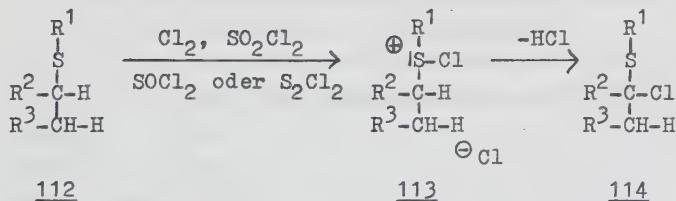
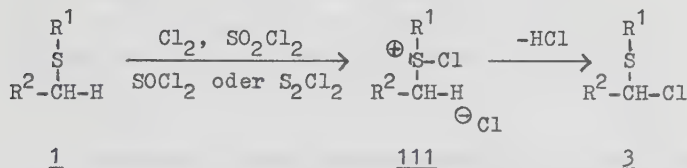
3.1.1. Chlorierung von Thioäthern mit verschiedenen Chlorierungsmitteln

Thioäther 1 und 112 lassen sich mit verschiedenen Chlorierungsmitteln chlorieren. Mit Chlor ¹¹⁶⁻¹²²⁾, Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 ^{118-120, 123-125)}, Thionylchlorid SOCl_2 ^{123, 124)} und Dischwefeldichlorid S_2Cl_2 ^{123, 125)} läuft die Reaktion über Chloro-sulfoniumchloride 111 bzw. 113 ab.

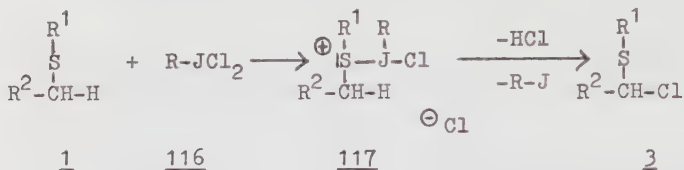
-
- 116) F.G. Mann u. W.J. Pope, J. chem. Soc. 121, 594 (1922)
- 117) H. Böhme, H. Fischer u. R. Frank, Liebigs Ann. Chem. 563, 54 (1949)
- 118) H. Böhme u. H.J. Gran, Liebigs Ann. Chem. 581, 133 (1953)
- 119) F.G. Bordwell u. B.M. Pitt, J. Amer. chem. Soc. 77, 572 (1955)
- 120) H. Böhme u. H.J. Gran, Liebigs Ann. Chem. 577, 68 (1952)
- 121) F. Runge, E. Profft u. R. Drux, J. prakt. Chem. (4) 2, 279 (1955); C.A. 54, 4534e (1960)
- 122) G. Varvoglis u. G. Tsatsaronis, Chem. Ber. 86, 19 (1953)
- 123) H. Böhme, DB-Patent 875651 vom 8.12.1951
- 124) W.E. Truce, G.H. Birum u. E.T. Mc Bee, J. Amer. chem. Soc. 74, 3594 (1952)
- 125) H. Richtzenhain u. B. Alfredsson. Chem. Ber. 86, 142 (1953)

Die Verbindungen 111 bzw. 113, deren Struktur (ionogen bzw. kovalent) zur Zeit noch diskutiert wird, sind bei tiefen Temperaturen isolierbar, reagieren aber bei Zimmertemperatur je nach Konstitution des Thioäthers zu α -Chlorthioäthern 3 bzw.

β -Chlorvinylsulfiden 115 weiter. Aus cyclischen Thioäthern sind die α -Monochlorsulfide nicht zugänglich.



Die Reaktion von Thioäthern 1 mit Dichlorjodiden 116 ($R = (m)C_5H_4N-$, C_6H_5- , $(p)Br-C_6H_4-$) ¹²⁶⁻¹²⁸ läuft über ein anderes nicht isolierbares Zwischenprodukt 117 ^{127,128}, das rasch in den α -Chlorthioäther 3 und das entsprechende Jodid zerfällt.



Es werden selektiv α -Monochlorthioäther 3 gebildet. Höherchlorierte Produkte treten dabei nicht auf.

Es zeigte sich, daß die Darstellung von 3 nach dieser Methode zwar ebenso erfolgreich ist, wie die Umsetzung von Thioäthern 1 mit N-Chlorsuccinimid (2) (siehe 3.1.2.), daß aber die Isolierung der α -Chlorthioäther Schwierigkeiten mit sich bringt ^{127,128}.

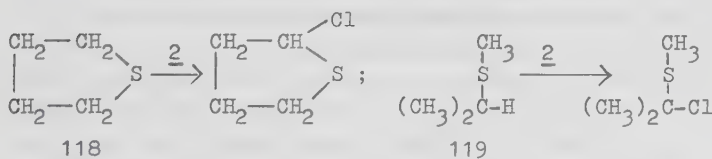
126) K.C. Schreiber u. V.P. Fernandez, J. org. Chemistry 26, 2478, 2910 (1961)

127) E. Vilsmaier u. W. Sprügel, Liebigs Ann. Chem. 749, 62 (1971)

128) Diplomarbeit W. Sprügel, Universität Erlangen (1970)

3.1.2. Chlorierung von Thioäthern mit N-Chlor-succinimid unter Annahme von Chloro-sulfoniumsalzen als Zwischenverbindungen

Die Darstellung von α -Chlorthioäthern durch Reaktion von Thioäthern 1 mit N-Chlorsuccinimid (2) besitzt die größte Anwendungsbreite. Nach dieser Methode gelang erstmalig die Monochlorierung des cyclischen Thioäthers Tetrahydrothiophen (118) ¹⁾ in α -Stellung und die Chlorierung eines Thioäthers mit nur einem H-Atom am α -Kohlenstoffatom, des Methyl-isopropylsulfids (119) ¹⁾.

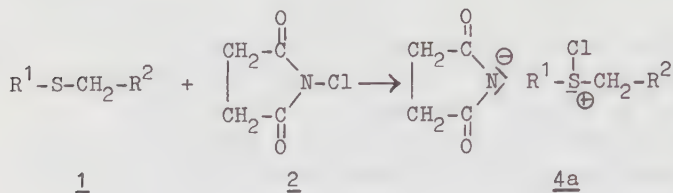


Allgemein lassen sich nach dieser Methode aliphatische, symmetrische Thioäther in α -Stellung chlorieren. Die Chlorierung von unsymmetrischen Thioäthern führt in den meisten Fällen zu einer Mischung von zwei α -Chlorthioäthern ⁴⁾. Dabei ergibt sich folgende Reihe bevorzugter Chlorierung:

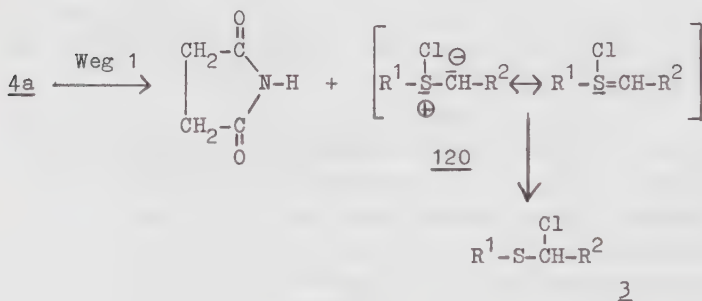


Bei Benzylsulfiden trifft dies nicht zu. Dort wird jenes α -Kohlenstoffatom bevorzugt chloriert, welches die acideren H-Atome besitzt.

Bei der Chlorierung von Thioäthern 1 mit N-Chlor-succinimid (2) nehmen Tuleen und Mitarbeiter ^{2,4)} als Zwischenstufe 4a an.



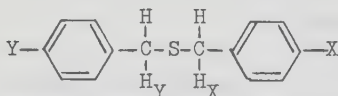
In einem zweiten Reaktionsschritt führt dann der Angriff des Succinimid Anions auf das Wasserstoffatom am α -Kohlenstoff über eine Carbanion-Zwischenstufe 120 zum α -Chlorthioäther 3.



Tuleen und Mitarbeiter stützen zunächst durch folgende Befunde diesen Mechanismus:

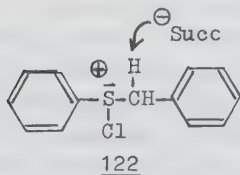
3.1.2.1. Bei Dibenzylsulfiden 121 wird das acidere H-Atom (H_X oder H_Y) durch Chlor substituiert. Dabei wirken die Substituenten X und Y über einen induktiven und mesomeren Effekt auf die Acidität von H_X und H_Y .

Die Hammettgleichung wird bei der Reaktion der Sulfide 121 mit N-Chlorsuccinimid (2) erfüllt ³⁾. Als Reaktionsschritt erfolgt somit der Angriff einer Base auf eine C-H Bindung.

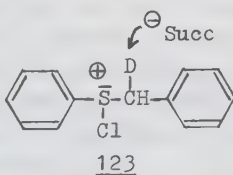


121

3.1.2.2. Die langsamere Chlorierung von Phenyl- α -D-benzylsulfid (123) im Vergleich zu Phenyl-benzylsulfid (122) mit N-Chlorsuccinimid (2) zeigt einen primären kinetischen Isotopeneffekt. Dies wird durch den geschwindigkeitsbestimmenden Angriff des Succinimid Anions ($\text{Succ}^\ominus$) als Base auf eine C-H Bindung interpretiert ²⁾.



122

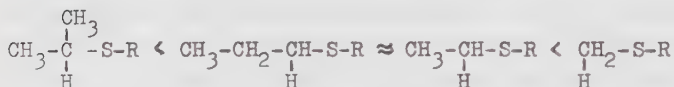


123

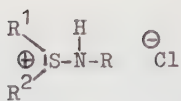
3.1.2.3. Die Chlorierung von nicht symmetrischen Thioäthern mit SO_2Cl_2 gibt ein anderes Verteilungsmuster der Chlorierung als die Umsetzung von solchen Thioäthern mit N-Chlorsuccinimid ²⁾.

Da im ersten Falle die Reaktion über ein Chloro-sulfoniumchlorid 111 ($\text{Cl}^\ominus$ greift die C-H Bindung an) läuft, muß im zweiten Falle ein anderes Zwischenprodukt angenommen werden, bei dem kein Angriff eines $\text{Cl}^\ominus$ Anions auf eine C-H Bindung stattfindet. Somit wird dem Zwischenprodukt die Struktur 4a zugeordnet ^{2,4}).

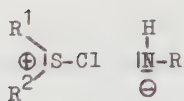
Dieser Reaktionsablauf, bei dem das acideste α -Wasserstoffatom substituiert wird, sollte bei unsymmetrischen, aliphatischen Sulfiden zu folgender bevorzugter Chlorierung führen, gleichlaufend mit der Acidität des α -H-Atoms.



Dies steht jedoch im Gegensatz zu den gefundenen Ergebnissen, welche die umgekehrte Reihenfolge geben. Tuleen und Mitarbeiter ⁴⁾ postulieren deshalb einen zweiten Reaktionsweg für den Zerfall von 4a. Dieser soll über eine Carboniumionstufe 124 ablaufen, wodurch die bevorzugt entstehenden Produkte bei der Chlorierung von unsymmetrischen, aliphatischen Thioäthern 1 mit N-Chlorsuccinimid (2) erklärt werden können.



125



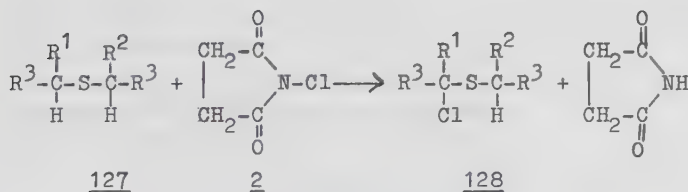
126

Auf Grund dieser ähnlichen Umsetzungen von N-Chloramiden mit Thioäthern scheint die Struktur des von Tuleen postulierten Zwischenproduktes 4a zweifelhaft zu sein.

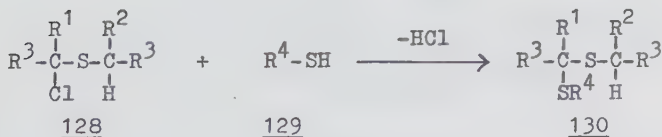
Deshalb wurde im folgenden die Umsetzung von Thioäthern 1 mit N-Chlorsuccinimid (2) erneut untersucht.

3.1.3. Chlorierung von Thioäthern mit N-Chlor-succinimid unter Annahme von N-Imido-sulfoniumsalzen als Zwischenverbindungen

Bei allen Umsetzungen wurden primär solche Thioäther 127 verwendet, die von Tuleen u. Mitarbeitern noch nicht mit N-Chlorsuccinimid (2) zur Reaktion gebracht wurden. Es entstanden auch hier in CCl_4 als Lösungsmittel und mit einem Molverhältnis 1 : 1 (N-Chlorsuccinimid : Thioäther) mit Ausnahme des Dimethylsulfids sofort die α -Monochlorthioäther 128.



Zum Strukturbeweis für die entstandenen α -Chlorthioäther wurden die H-NMR-Spektren herangezogen. Weiterhin sicherte die Umsetzung von 128 mit Mercaptanen 129 zu Mercaptalen 130 die Struktur der dargestellten α -Chlorthioäther.



3.1.3.1. H-NMR-Spektren der dargestellten α -Chlorthioäther

Die Tabelle I zeigt die H-NMR-Werte der aus N-Chlor-succinimid (2) und Thioäthern 127 dargestellten α -Chlorthioäther 128.

Tabelle I

<u>128</u>	R^1	R^2	R^3	H-NMR-Spektren (τ -Werte) ⁺
a	CH_3	CH_3	H	8,7 ABX_3 -System in Form eines Triplets ($S-CH_2-CH_3$), 8,2 d ($S-CH(Cl)-CH_3$), 7,1-7,7 ABX_3 -System ($S-CH_2-CH_3$ H-Atome diastereotop), 4,85 qua ($S-CH(Cl)$)
b	C_2H_5	C_2H_5	H	9,0 t ($CH_3-CH_2-CH_2$), 8,9 t ($CH_3-CH_2-CH(Cl)$), 7,85-8,7 m (CH_3-CH_2), 7,25-7,6 ABX_2 -System ($S-CH_2-CH_2-CH_3$ H-Atome diastereotop), 5,05 t ($CH_3-CH_2-CH(Cl)$)
c	$-CH_2-CH_2-$		H	6,9-8,2 m ($CH_2-CH_2-CH_2$), 4,5 ABX -System ($S-CH(Cl)-CH_2$)
d	$-CH_2-S-CH_2-$		H	6,9-7,3 m ($S-CH_2$), 5,0 ABX -System ($S-CH(Cl)-CH_2-S$)
e	CH_3	CH_3	CH_3	8,7 d ($(CH_3)_2CH-S$), 8,15 s ($(CH_3)_2C(Cl)-S$), 6,9 h ($(CH_3)_2CH-S$)

+) Aufgenommen in CCl_4 , TMS als innerer Standard

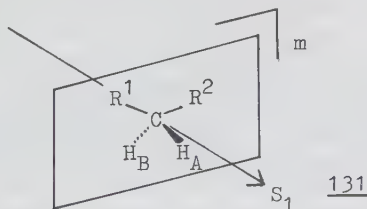
Charakteristisch für α -Chlorthioäther in den H-NMR-Spektren ist der Signalbereich von 4,5-5,1 τ , der dem H_X -Atom der Gruppierung $R-CH_X(Cl)-S$ entspricht. Der Chlorthioäther 128e besitzt kein entsprechendes H_X -Atom; deshalb fehlt in dessen H-NMR-Spektrum das beschriebene charakteristische Signal.

In den Verbindungen 128a-d besitzen alle $R^1-CH_2-R^2$ Gruppen ($R^1 \neq R^2 \neq H$) diastereotopie H-Atome.

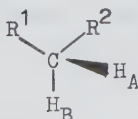
Da der Begriff Diastereotopie in dieser Arbeit öfters auftritt, sollen an dieser Stelle Enantiotopie und Diastereotopie erklärt werden.

Enantiotopie:

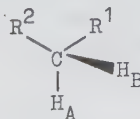
Betrachtet man das Molekül 131 ($R^1 \neq R^2 \neq H$) so sind die Protonen H_A und H_B nur durch ein Symmetrieelement 2. Art (Spiegelebene $m \equiv$ Drehspiegelachse S_1) ¹²⁹⁾ ineinander überführbar.



Die Atome H_A und H_B sind chemisch nicht äquivalent. H_A sieht die Anordnung 131a und H_B die Anordnung 131b am Kohlenstoffatom.



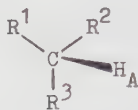
131a



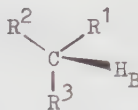
131b

¹²⁹⁾ W. Kleber, Einführung in die Kristallographie, VEB Verlag Technik Berlin S. 62, 1965

Die chemische Nichtäquivalenz von H_A und H_B ist wie bei den Enantiomeren 132a und 132b jedoch nur gegenüber einem asymmetrischen Reagenz bzw. einer dissymmetrischen Gruppierung im Molekül physikalisch feststellbar.



132a

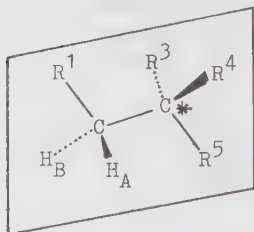


132b

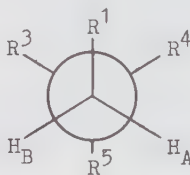
Die betrachteten Atome H_A und H_B in 131 sind enantiotop.

Diastereotopie:

Führt man in ein Molekül mit enantiotopen H-Atomen eine dissymmetrische Gruppierung, z. B. ein asymmetrisches C^* -Atom ein, und betrachtet die Newman Projektion von dieser Verbindung 133 ($R^1 \neq C^*R^3R^4R^5$; $R^3 \neq R^4 \neq R^5$), so erkennt man, daß durch keine Symmetrieoperation und durch keine innermolekulare Rotation die Protonen H_A und H_B zur Deckung gebracht werden können. Die Atome H_A und H_B sind diastereotop.



133



133

Die chemische Nichtäquivalenz von H_A und H_B ist jetzt wie bei Diastereomeren durch physikalische Methoden, wie die H-NMR-Spektroskopie feststellbar. Die betrachteten Protonen H_A und H_B erscheinen bei unterschiedlichen τ -Werten und koppeln miteinander.

Damit die chemische Nichtäquivalenz von H_A und H_B H-NMR-spektroskopisch noch sichtbar ist, darf der Quotient $\Delta \nu_{AB}/J_{AB}$ ($\Delta \nu_{AB}$ = Unterschied in der chemischen Verschiebung von H_A und H_B ; J_{AB} = Kopplungskonstante zwischen H_A und H_B) einen durch die Feldstärke des angelegten Magnetfeldes bedingten Grenzwert nicht unterschreiten. ¹³⁰⁾

Die Verbindungen 128a-d mit dem asym. C^* -Atom $R-C^*H(Cl)-S-$ besitzen z. T. mehrere CH_2 -Gruppen mit diastereotopen H-Atomen. Jedoch ist bei den Verbindungen 128a und 128b nur bei den im H-NMR-Spektrum isoliert stehenden $S-CH_2$ Gruppen ein System höherer Ordnung zu beobachten.

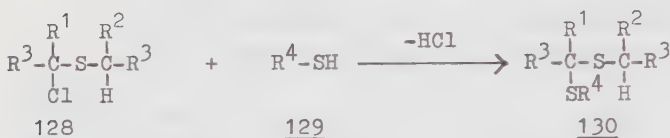
Bei den cyclischen α -Chlorthioäthern sind die $CH_2-CH(Cl)-S-$ Protonen sowohl wegen der Diastereotopie als auch wegen des Verlustes der freien Drehbarkeit um die $CH_2 - CH(Cl)$ Achse chemisch nicht äquivalent. Deshalb erscheint das im H-NMR-Spektrum isoliert stehende $\underline{CH}Cl-CH_2$ Proton in der Form eines ABX-Systems.

Die Lage und die Multiplizität der Signale gibt für 128a,b u. e eindeutige Strukturbeweise. Für die α -Chlorthioäther 128c u. d ist die eindeutige Zuordnung infolge der cyclischen Struktur schwierig.

130) T. Clerc u. E. Pretsch, Kernresonanzspektroskopie, Adad. Verlagsgesellschaft Frankfurt S. 42, 1970

3.1.3.2. Charakterisierung der entstandenen
α-Chlorthioäther durch Umsetzung mit
Mercaptanen zu Mercaptalen

Einen weiteren Strukturbeweis für die entstandenen α-Chlorthioäther 128 lieferte die Umsetzung mit Mercaptanen 129 zu Mercaptalen 130. Gleichzeitig gestattete dies ungefähr die Ausbeuten der Chlorierung von 127 mit 2 zu bestimmen.



Die Struktur der dargestellten Mercaptale 130 wurde durch Analyse, IR-, H-NMR- und teilweise auch durch Massenspektren bewiesen.

Die IR-Spektren der Mercaptale 130 dienen im wesentlichen nur zu der Aussage, daß die Verbindungen keine, ihrer Struktur nach fremden Banden enthalten.

Die Tabelle II zeigt die H-NMR-Werte der aus α-Chlorthioäthern 128 und Mercaptanen 129 dargestellten Mercaptale 130. (Wegen der relativ geringen Reaktivität von 2-Chlor-dithian (128d) wurde anstatt Äthylmercaptan Natriumäthylmercaptid zur Reaktion verwendet).

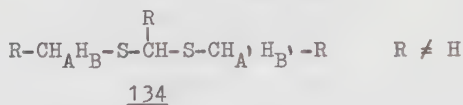
Tabelle II

<u>130</u>	<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R³</u>	<u>R⁴</u>	<u>H-NMR-Spektren (τ-Werte)⁺</u>
a	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	8,8 ABX ₃ -System in Form eines Triplett (CH ₃ -CH ₂ -S), 8,45 d (CH ₃ -CH(S-C ₂ H ₅) ₂), 7,15-7,8 ABX ₃ -System (CH ₃ -CH ₂ -S, H-Atome chemisch nicht äquivalent), 6,2 qua (CH ₃ -CH(S-C ₂ H ₅) ₂)
b	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	n-C ₃ H ₇	8,7-9,2 m (CH ₃ -CH ₂), 8,0-8,6 m (CH ₃ -CH ₂), 7,1-7,8 ABX ₂ -System (C ₂ H ₅ -CH ₂ -S, H-Atome chemisch nicht äquivalent), 6,35 t (C ₂ H ₅ -CH(S-C ₃ H ₇) ₂)
c	-CH ₂ -CH ₂ -		H	C ₂ H ₅	8,75 t (CH ₃ -CH ₂ -S), 7,7-8,1 m (S-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH), 6,9-7,65 m (CH ₃ -CH ₂ -S, S-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH), 5,35-5,55 ABX ₂ -System (S-CH(S-C ₂ H ₅)-CH ₂ -)
d	-CH ₂ -S-CH ₂ -		H	C ₂ H ₅	8,7 t (CH ₃ -CH ₂ -S), 6,7-7,5 m (CH ₃ -CH ₂ -S, Ring-S-CH ₂), 5,85-6,05 ABX ₂ -System (S-CH(S-C ₂ H ₅)-)
e	CH ₃	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	8,65 d ((CH ₃) ₂ CH-S), 8,35 s (CH ₃ -C-CH ₃), 6,95 h (CH ₃ -CH-CH ₃)

+) Aufgenommen in CDCl₃, TMS als innerer Standard

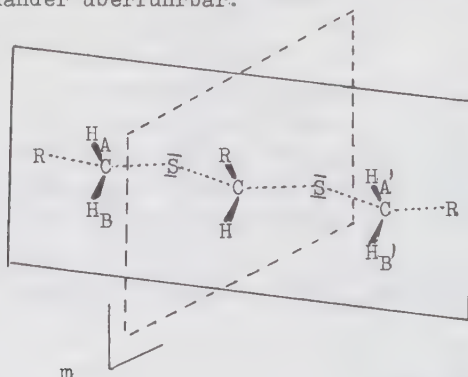
In den Mercaptalen 130a-d tritt als charakteristisches Merkmal die Gruppierung $R-CH_X(S-R')R''$ auf. Die für das H_X -Atom zu erwartende chemische Verschiebung liegt zwischen 5,5 und 6,1 τ .

In den Verbindungen 134 ($R = CH_3 \equiv 130a$ und 134 ($R = C_2H_5 \equiv 130b$ sind die $-CH_AH_B-S-$ Protonen chemisch nicht äquivalent.



Dies soll kurz erklärt werden, da ähnliche Verbindungen in dieser Arbeit mehrmals beschrieben werden und die chemische Nichtäquivalenz der Protonen H_A und H_B in der Literatur öfters falsch gedeutet wird ^{27,29)} (siehe auch 2.2. S. 43-45).

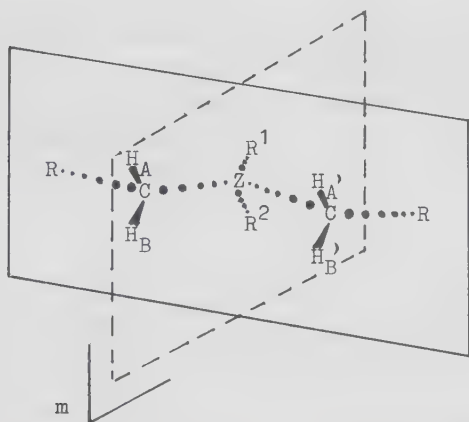
In den Verbindungen 134 ($R \neq H$) sind die Protonen H_A und H_A' bzw. H_B und H_B' durch die Spiegelebene m ineinander überführbar.



134 ($R \neq H$)

Jedoch gibt es keine Symmetrieoperation bzw. innermolekulare Rotation welche die Protonen H_A und H_B bzw. H_A' und H_B' ineinander überführt. Die Protonen H_A und H_B besitzen folglich unterschiedliche chemische Umgebung und bilden mit den benachbarten Protonen des Restes R ein im H-NMR-Spektrum beobachtbares Spinsystem höherer Ordnung.

Das gleiche gilt auch für die ähnlich gebauten Verbindungen 135 (tetraedrisch koordiniertes Zentralatom Z = Kohlenstoff, Schwefel; $R^1 \neq R^2$; $R \neq H$).



135 ($R^1 \neq R^2$; $R \neq H$)

Bei den cyclischen Mercaptalen 130c und d sind die $CH_A H_B - C^* H(SR^1)SR^2$ Protonen durch das asym. C^* -Atom diastereotop (siehe 3.1.3.1. S. 58). Wie bei den cyclischen α -Chlorthioäthern 128c u. d führt dies zusammen mit dem Verlust der freien Drehbarkeit um die $CH_A H_B - C^* H$ Bindung zur Ausbildung eines ABX_3 -Systems für das $C^* H$ Proton.

Durch die H-NMR-Spektren der Mercaptale 130 (Tabelle II) lassen sich somit eindeutige Strukturaussagen über die α -Chlorthioäther 128 machen.

Von den Verbindungen 130c u. d wurden Massenspektren aufgenommen. Die Zerfallsschemen beider Verbindungen ¹³¹⁾ stimmen mit den vorgeschlagenen Strukturen für 130c u. d überein.

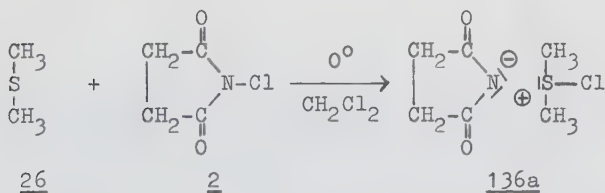
¹³¹⁾ Diplomarbeit W. Sprügel, Universität Erlangen
(1970)

3.1.4. Isolierung von kristallinen N-Imido-S,S-dialkyl-sulfoniumsalzen als Zwischenprodukte der Chlorierung von Thioäthern mit N-Chlorsuccinimid

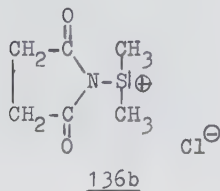
3.1.4.1. Chlorierung von Dimethylsulfid mit N-Chlorsuccinimid

Dimethylsulfid (26) und N-Chlorsuccinimid (2) reagieren in abs. CCl_4 bis 37° (Siedepunkt des Dimethylsulfids) nicht.

Durch Änderung der Reaktionsbedingungen gelang es aus einer Lösung von 26 und der äquimolaren Menge 2 in abs. CH_2Cl_2 bei 0° einen farblosen, kristallinen Niederschlag in 85% Ausbeute zu erhalten.



oder



Auf Grund der eingesetzten äquimolaren Mengen 26 und 2 und der Analyse des Produktes kommen für den Niederschlag nur die beiden Strukturen 136a und 136b in Frage. 136b würde einem analogen Reaktionsweg der Umsetzung von anderen N-Chloramiden mit Thioäthern entsprechen (siehe 2.1.1.1., 2.1.1.2. und 2.1.1.4.). 136a sollte dagegen nach dem Tuleen'schen Reaktionsmechanismus entstanden sein.

Die Entscheidung zwischen 136a und 136b sollte vor allem durch die IR-Spektroskopie möglich sein.

Bei Verbindungen vom Typ 137 kann man folgende mesomeren Formen anschreiben:

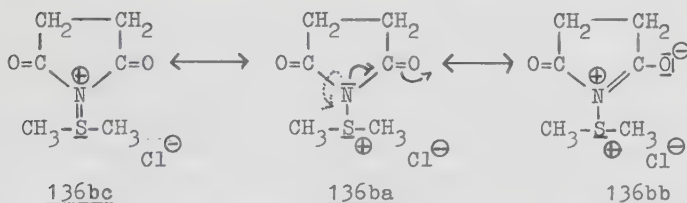


Je nachdem mit welchem Gewicht die Grenzstrukturen 137a und 137b an der Gesamtstruktur der Verbindung 137 beteiligt sind, ergibt sich eine unterschiedliche Lage der C=O Absorptionsfrequenz. Je stärker der Anteil der Grenzstruktur 137b ist, um so tiefer erscheint die C=O Frequenz und umgekehrt, je größer der Anteil von 137a ist, desto höher liegt die Frequenz der Carbonylgruppe. Beeinflusst werden kann die Delokalisierung des freien Elektronenpaares am Stickstoff durch den induktiven und mesomeren Effekt des Restes R. So absorbiert N-Chlorsuccinimid, bei dem ein -I Effekt auf das Stickstoffatom wirkt bei $\nu_{\text{CO}} = 1709 \text{ cm}^{-1}$, im Gegensatz zu Succinimid mit der C=O Frequenz $\nu_{\text{CO}} = 1690 \text{ cm}^{-1}$.

Beim Succinimid Anion schließlich, bei dem ungehinderte Mesomerie stattfindet, überwiegt Struktur 137b; die Absorption der C=O Bande findet sich bei $\nu_{\text{CO}} = 1538 \text{ cm}^{-1}$.

Diese Absorptionsfrequenz $\nu_{\text{CO}} = 1538 \text{ cm}^{-1}$ würde man auch für das Zwischenprodukt 136 erwarten, falls dieses die von Tuleen und Mitarbeitern ⁴⁾ angenommene Struktur 136a besitzt.

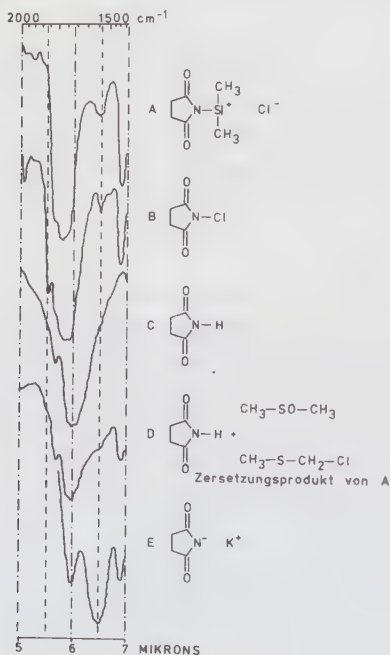
Für das andere zur Diskussion stehende Zwischenprodukt 136b ergeben sich folgende mesomeren Formen:



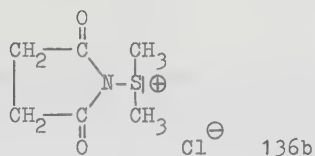
Durch den -I und den -M Effekt der positiven Sulfoniumgruppe auf das Stickstoffatom besitzt die Struktur 136bb kein großes Gewicht an der Gesamtstruktur 136b. Außerdem ist das Entstehen von zwei benachbarten positiven Ladungen bei 136bb energetisch äußerst ungünstig. Begünstigt dagegen ist Struktur 136bc mit einer d_z - Aufweitung des Schwefelatoms durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffs. Da nach dem Angeführten die Grenzform 136bb fast vollständig auszuschließen ist, erfolgt auch praktisch keine Aufrichtung der C=O π - Bindung, sondern eine Zunahme des Doppelbindungscharakters der C=O Gruppe durch Struktur 136bc. Die Absorptionsfrequenz von 136b, müßte somit höher als die vom unsubstituierten Succinimid liegen.

Das IR-Spektrum von 136 zeigt eine C=O Absorptionsfrequenz bei $\nu_{\text{CO}} = 1735 \text{ cm}^{-1}$. Das beweist eindeutig für das Umsetzungsprodukt aus 26 und 2 die Struktur 136b und widerlegt die von Tuleen postulierte Struktur 136a.

Abbildung 1 zeigt die IR-Carbonylbanden von verschiedenen N-substituierten Succinimiden.



Das gefundene Zwischenprodukt bei der Chlorierung von Dimethylsulfid (26) mit N-Chlorsuccinimid (2) ist folglich das N-Succinimido-S.S-dimethyl-sulfoniumchlorid 136b.

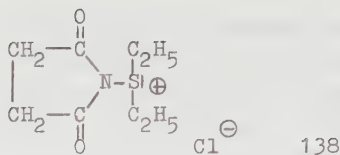


Im Einklang mit der Struktur 136b steht die Analyse.

Ein H-NMR-Spektrum ist vom Salz 136b nicht zu erhalten. Bei tiefen Temperaturen, wo die Verbindung einigermaßen haltbar ist, ist sie unlöslich in Chloroform und unpolaren Lösungsmitteln; in polaren Lösungsmitteln zerfällt 136b rasch in den α -Chlorthioäther und Succinimid.

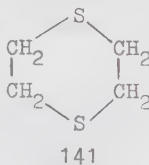
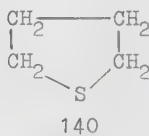
3.1.4.2. Chlorierung von Diäthylsulfid mit N-Chlorsuccinimid

Eine zu 136b analoge Zwischenverbindung 138 konnte bei der Umsetzung von einer 0,5 molaren Lösung von N-Chlorsuccinimid (2) in abs. CH_2Cl_2 mit einem Überschuß von Diäthylsulfid 139 (CH_2Cl_2 / Diäthylsulfid = 1 : 1) bei -20° isoliert werden.



Das IR-Spektrum dieser Verbindung in Nujol zeigt die Absorptionsfrequenz der C=O Gruppe bei 1725-1730 cm^{-1} . Das beweist für den Zwischenzustand der Chlorierung von Diäthylsulfid 139 mit N-Chlor-succinimid (2) die Struktur 138.

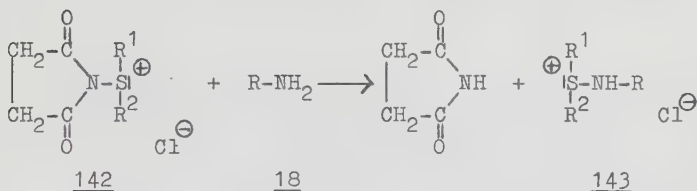
Bei den anderen aliphatischen, offenkettigen Thioäthern, dem Thiolan (140) und dem Dithian (141) konnte man auch für kurze Zeit das Auftreten solcher salzartigen Verbindungen beim Umsetzen der Thioäther mit 2 in CH_2Cl_2 beobachten.



Der Niederschlag bildet sich aber nur beim vorsichtigen Zusammenschütten der beiden gekühlten Lösungen an der Grenzfläche. Beim Umschütteln, auch bei tiefen Temperaturen, verschwindet er wieder.

Es wurde vermutet, daß die N-Succinimido-S.S-dialkyl-sulfoniumsalze 142 mit Ausnahme von 136b in CH_2Cl_2 auch bei tiefen Temperaturen gut löslich sind, und daß beim Zusammenschütten an der Grenzfläche eine örtliche Übersättigung auftritt, die beim Umschütteln aufgehoben wird.

Diese Vermutung konnte durch nucleophile Abfangreaktion der gelösten N-Succinimido-S.S-dialkylsulfoniumsalze 142, speziell mit Aminen bzw. Amiden 18 (siehe 3.2.6.) bestätigt werden.



Es ist somit eindeutig bewiesen, daß bei der Reaktion von N-Chlorsuccinimid mit Thioäthern definierte Zwischenprodukte gebildet werden, die im kristallinen Zustand die Struktur 142 besitzen. Sie sind jedoch nicht stabil, sondern zerfallen mehr oder minder rasch in Succinimid und den α -Chlorthioäther.

3.1.4.3. Thermolyse der N-Imido-S.S-dialkylsulfoniumsalze

Die für aliphatische Thioäther von Tuleen aufgestellte Reihe bevorzugter Chlorierung (siehe 3.1.2. S. 49)



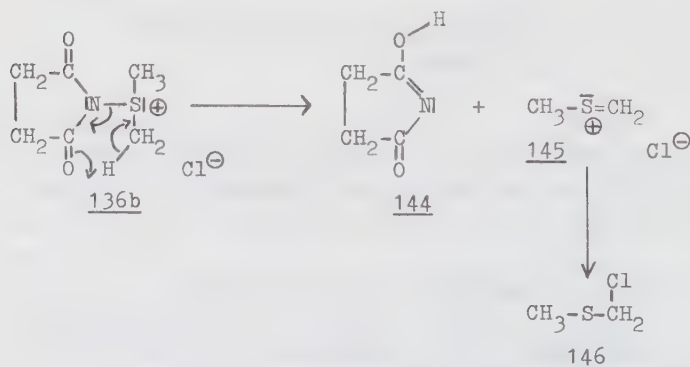
ist gleichlaufend mit der gefundenen Instabilität der entsprechenden Zwischenprodukte 142.

Während das Imido-sulfoniumsalz vom Dimethylsulfid 136b in der Tiefkühltruhe mehrere Tage haltbar ist, sind bei der Umsetzung von N-Chlorsuccinimid mit Isopropylsulfiden bei tiefen Temperaturen, selbst bei sofortiger Aminzugabe keine Imido-sulfoniumsalze mehr nachweisbar.

Die Thermolyse läßt sich am besten beim trockenen Erhitzen von N-Succinimido-S.S-dimethyl-sulfonium-chlorid 136b auf 70-80° beobachten. Arbeitet man unter Feuchtigkeitsausschluß, so ist es möglich den α -Chlor-dimethyl-thioäther (146) in 78% Ausbeute neben Succinimid (96% Ausbeute) zu erhalten.

Das Auftreten von 146 läßt sich durch Analyse, H-NMR-Spektrum (τ = 7,75 s ($\text{CH}_3\text{-S}$); τ = 5,35 s ($\text{CH}_2\text{Cl-S}$)--- CCl_4 als Lösungsmittel) und Siedepunkt beweisen.

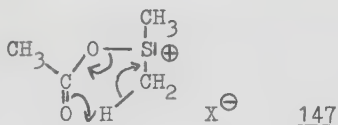
Für die Pyrolyse von 136b kann man sich folgenden Reaktionsablauf vorstellen, der gewisse Parallelen zur Pummerer-Reaktion aufweist¹³²⁾.



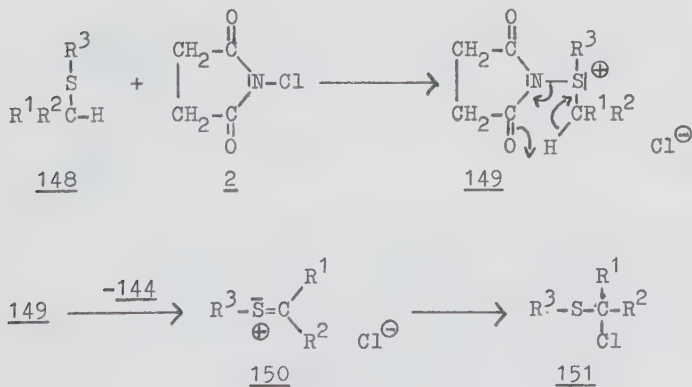
132) R. Pummerer, Chem. Ber. 42, 2282 (1909);
43, 1401 (1910)

Nach der Fragmentierung über einen sechsgliedrigen Übergangszustand entsteht der α -Chlorthioäther 146 in der Grenzstruktur 145 und das Succinimid in der tautomeren Form (144).

Für die Pummerer Reaktion wurde u. a. ein ähnlicher Übergangszustand 147 vorgeschlagen ¹³³⁾.



Der für den Zerfall des N-Imido-S,S-dimethylsulfoniumchlorids 136b aufgestellte Mechanismus könnte allgemeine Gültigkeit besitzen. Er steht im Einklang mit allen von Tuleen und Mitarbeitern gefundenen Ergebnissen (siehe 3.1.2.1. - 3.1.2.3. S. 50).



133) C.R. Johnson u. W.G. Phillips, J. Amer. chem. Soc. 91, 682 (1969)

Die zur Stützung seines Mechanismus herangezogenen Befunde lassen sich voll auf den neu gefundenen Mechanismus übertragen.

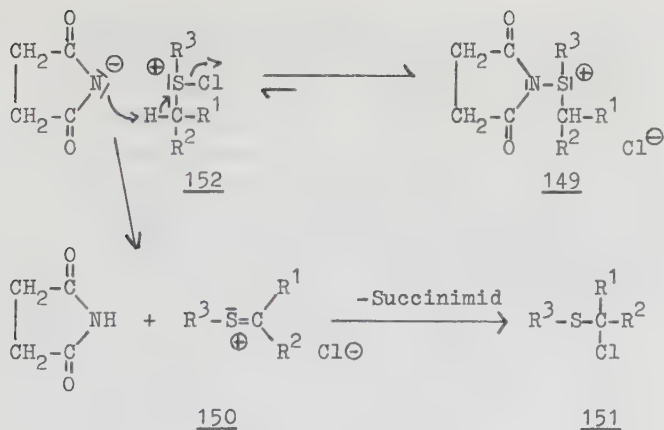
Als Base, welche die C-H Bindung angreift, fungiert der Carbonylsauerstoff von 149. Über den sechsgliedrigen Übergangszustand entsteht der α -Chlorthioäther 151 in der Grenzstruktur 150 mit einer C=S⁺ Doppelbindung.

Bei großen Aciditätsunterschieden von H_X und H_Y in 121 (S. 51) ist anzunehmen, daß die Base das acidere H-Atom angreift und somit die Acidität der Wasserstoffatome produktbestimmend ist. Das trifft bei unsym. Benzylsulfiden zu (siehe 3.1.2.1. S. 50). Bei geringeren Aciditätsunterschieden der α -H Atome (z. B. bei rein aliphatischen Thioäthern) bestimmt die Energie der Grenzstruktur 150 das entstehende Produkt. Dabei entsteht hauptsächlich das Produkt mit der Saytzeff-Struktur des Grenzzustandes 150.

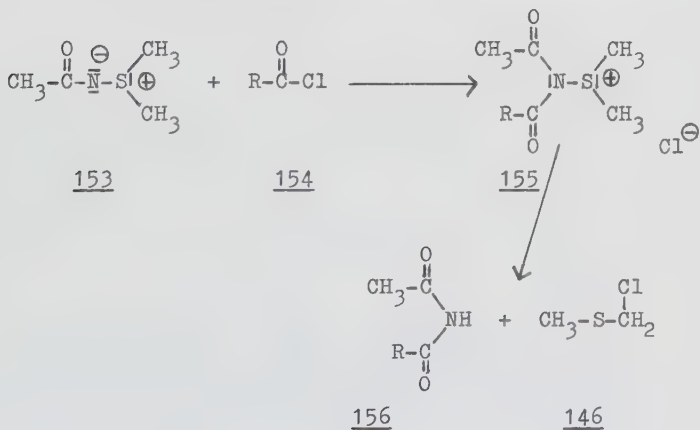
Damit verlangt die Chlorierung von Thioäthern mit N-Chlorsuccinimid nach dem Ringmechanismus ein anderes Verteilungsmuster als die Chlorierung mit SO₂Cl₂ (siehe 3.1.2.3. S. 51). Hierbei ist nämlich nicht wie im zweiten Fall ein Cl[⊖] sondern der Sauerstoff der C=O Gruppe von 149 das angreifende Agenz.

Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß bei den gelösten Imido-sulfoniumsalzen 149 ein anderer Zerfallsmechanismus zum Zuge kommt.

Z. B. könnte 149 mit 152 im Gleichgewicht liegen und aus der Form 152 heraus reagieren.



Während dies die ersten und längere Zeit die einzigen Umsetzungen von N-Sulfoniumsalzen zu α -Chlorthioäthern darstellten, fanden Swern u. Mitarbeiter ¹³⁴⁾ später ein ähnliches Reaktionsverhalten.

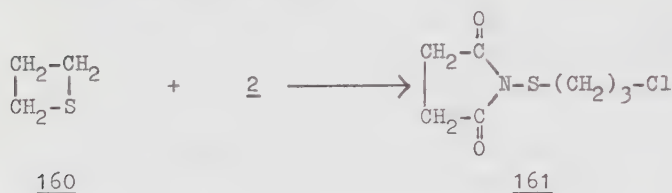


134) H. Kise, G.F. Whitfield u. D. Swern, Tetrahedron Letters 1971, 4839

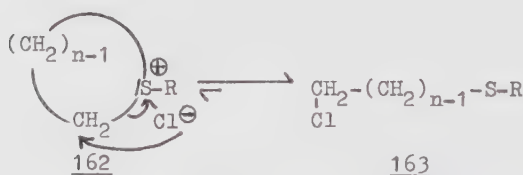
Bei der Reaktion des N-Acetyl-S,S-dimethyl-sulfimids (153) mit Acylchloriden 154 nehmen die Autoren die nicht isolierte Zwischenstufe 155 an. Für den Zerfall von 155 in den α -Chlor-dimethylthioäther (146) und das Imid 156 werden mehrere Mechanismen postuliert. Da die Reaktion hinsichtlich des Mechanismus nicht weiter untersucht wurde, können Swern u. Mitarbeiter aber keine Entscheidung treffen.

Das Entstehen von N-(2-Chloräthylthio)-succinimid (159) wurde H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen (τ = 7,25 s (CO-CH₂-CH₂-CO), 6,8-7,1 m (S-CH₂), 6,0-6,5 m (CH₂-Cl) - - CDCl₃ als Lösungsmittel).

Eine ähnliche Reaktion wurde bereits von Tuleen u. Mitarbeitern ¹⁾ bei der Umsetzung von Thietan (160) mit N-Chlorsuccinimid (2) bei Zimmertemperatur in CCl₄ beobachtet.



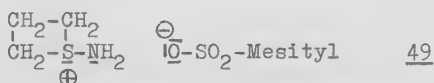
Von Thiiranium- und Thietaniumionen 162 (n = 2 u. 3), wie sie praktisch in den Imido-sulfoniumsalz-Zwischenverbindungen (z. B. 158) vorliegen, ist bekannt, daß sie im Gleichgewicht mit den offenkettigen Produkten 163 stehen ¹³⁵⁾.



135) P.D. Bartlett u. C.G. Swain, J. Amer. chem. Soc. 71, 1406 (1949)

Das Gleichgewicht ist bei den Verbindungen 162 ($n = 2$ und 3) weit nach rechts verschoben, da die kleinen Ringe große Baeyer- und Pitzerspannungen beinhalten und die positive Ladung am Schwefel das Aufbrechen der Ringe begünstigt. Als Ringöffnungsmechanismus für die Verbindungen 162 ist der nucleophile Angriff des Cl^- auf die zum Schwefelatom δ^- -ständigen Kohlenstoffatome anzunehmen. Bei den Verbindungen 162 mit normalen Ringen ($n = 4$ und 5) wo nur wenig oder gar keine Spannungen vorhanden sind, erfolgt kein Aufbrechen der Ringe. Es lassen sich bei der Chlorierung mit N-Chlor-succinimid die δ^- -Chlorthioäther (siehe 3.1.3.) isolieren.

Die Verbindung 49 ⁴⁹⁾ stellt das einzige bisher bekannte Amino-sulfoniumsalz dar, das einen kleinen cyclischen Thioäther als Sulfonium-Komponente enthält.



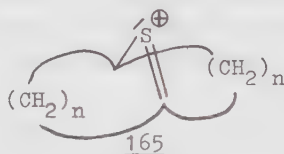
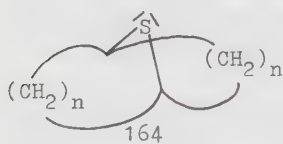
Für die Stabilität von 49 könnte der +M-Effekt der NH_2 -Gruppe maßgebend sein, da er die positive Ladung am Schwefel stärker vermindert als eine $-\text{N}(\text{Acyl})_2$ -Gruppe in 158. Außerdem ist die sterische Hinderung im Anion zu groß um einen nucleophilen Angriff auf den Ring zu ermöglichen.

Die Bildung von N-(Chloralkylthio)-succinimiden 159 und 161 beweist das intermediäre Entstehen von gelösten N-Imido-S.S-dialkyl-sulfoniumsalzen 162 ($\text{R} = \text{Succinimid}$; $n = 2$) $\rightleftharpoons$ 158 und 162 ($\text{R} = \text{Succinimid}$; $n = 3$).

3.1.5.2. Chlorierung von 7-Thiabicyclo-[2.2.1]-heptan mit N-Chlorsuccinimid

Bicyclische Thioäther 164 ($n = 2$ und 3) mit dem Schwefelatom als Brücke, besitzen wesentlich kleinere Spannungen als 3 und 4 Ringe.

Eine Weiterreaktion des mit N-Chlorsuccinimid (2) gebildeten Sulfoniumsalz-Zwischenproduktes zum α -Chlorthioäther über 165 ist wenn überhaupt nur erschwert möglich ¹³⁶⁾, da beim notwendigen Übergangszustand zur normalen Chlorierung die Bredt'sche Regel verletzt werden würde.



Bei bicyclischen Thioäthern 164 ($n = 2, 3$) könnte man die Bildung von stabilen Sulfoniumsalzen erwarten.

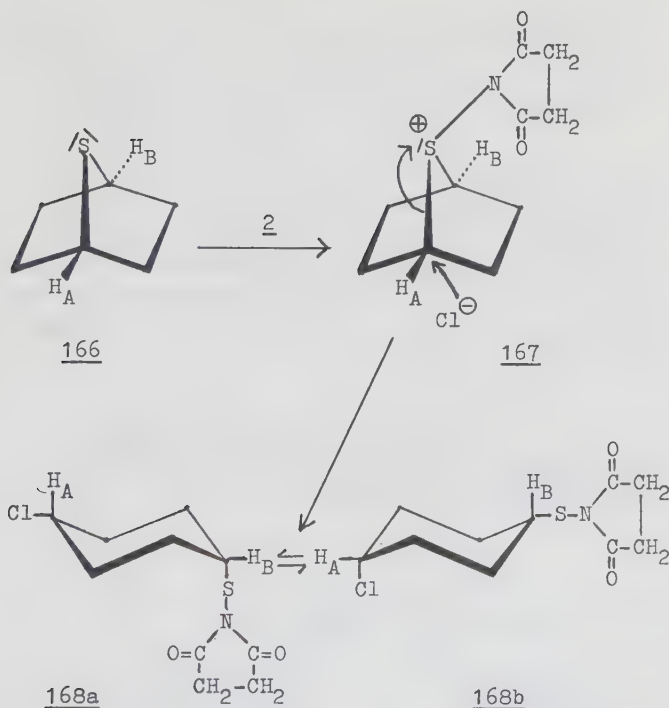
Die Umsetzung von 7-Thiabicyclo-[2.2.1]-heptan (166) (Die Darstellung erfolgte nach Literaturvorschriften ^{137, 138)} mit N-Chlorsuccinimid (2) in CH_2Cl_2 verläuft ohne Niederschlagsbildung.

136) L.A. Paquette u. R.W. Houser, J. Amer. chem. Soc. 91, 3870 (1969)

137) E.A. Fehnel, S. Goodyear u. J. Berkowitz, J. Amer. chem. Soc. 73, 4978 (1951)

138) E.J. Corey u. E. Block, J. org. Chemistry 31, 1663 (1966)

Nach 24-stündigem Rühren erhält man beim Aufarbeiten eine kristalline, weiße Substanz, der die Struktur 168 zukommt.



Die Reaktion läuft damit analog zur Chlorierung von Thiiran und Thietan (siehe 3.1.5.1.). Die Spannung im Bicyclus ist noch groß genug um den Zerfall des intermediär gebildeten Imido-sulfoniumsalzes 167 zu bewirken. Durch nucleophile Substitution am α -C-Atom entsteht aus 167 das N-(4-Chlorcyclohexylthio)-succinimid (168).

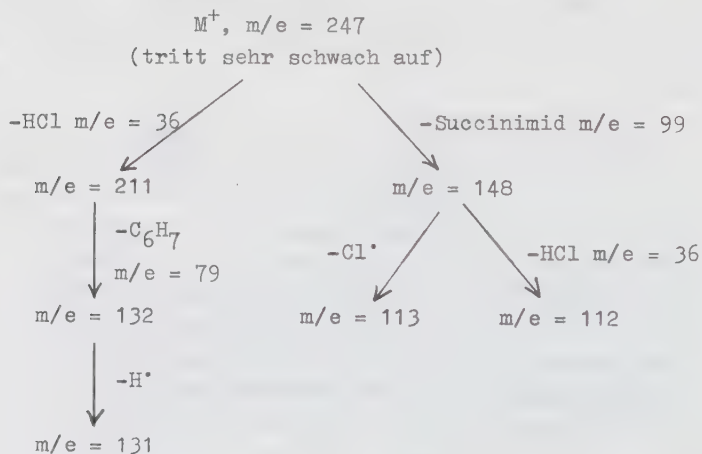
Die Struktur der Verbindung 168 wurde durch Analyse, H-NMR- und Massenspektrum bewiesen.

Im H-NMR-Spektrum der Verbindung 168 erkennt man folgende Signale:

$\tau = 7,55-9,0$ m (Ring-CH₂; 8 H), 7,2 und 7,3 2s (CO-CH₂-CH₂-CO; 4 H), 6,55-7,05 m (H_B; 1 H), 5,9-6,35 m (H_A; 1 H) - - CDCl₃ als Lösungsmittel

Durch die entschirmende Wirkung des Chlors rutscht das Signal des H_A-Atoms von $\tau = 6,1-6,35$ in der Ausgangssubstanz 166 zu $\tau = 5,9-6,35$ in 168. Das Entstehen von zwei Signalen für die Protonen des Succinimids ist mit der Bildung von cis-trans Isomeren 168a und 168b, die in ungleicher Menge auftreten, erklärbar.

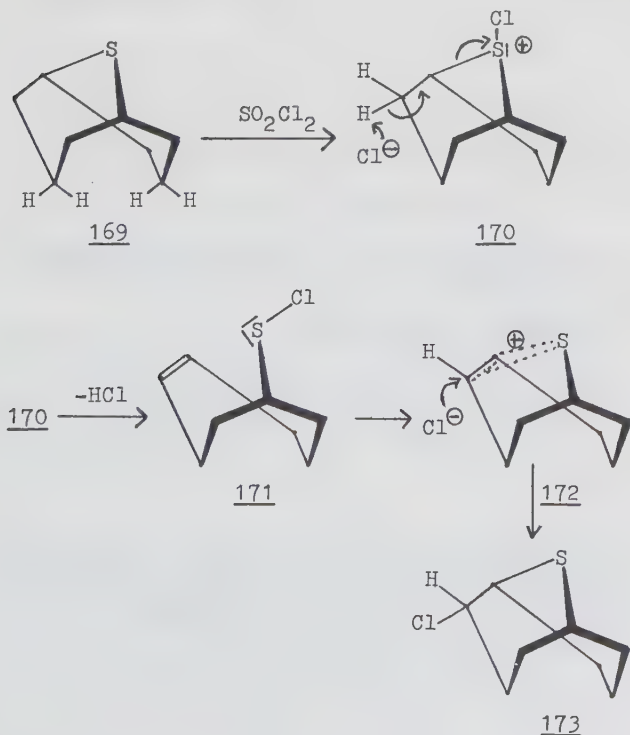
Das Massenspektrum der Verbindung 168 zeigt folgende Fragmentierungen, die im Einklang mit der Struktur der Verbindung stehen:



3.1.5.3. Chlorierung von 9-Thiabicyclo-[3.3.1]-nonan mit SO_2Cl_2 und N-Chlorsuccinimid

Das 9-Thiabicyclo-[3.3.1]-nonan (169) enthält auf Grund der räumlichen Struktur zwei spannungsfrei gebaute Sechsringe, die sich aber an den Kohlenstoffatomen 3 und 7 sehr nahe kommen. Daraus resultiert eine Stoll'sche Spannung.

Die Umsetzung von 9-Thiabicyclo-[3.3.1]-nonan (169) mit SO_2Cl_2 wurde bereits untersucht ¹³⁶⁾. Es entsteht dabei ein endo-2-Chlor-9-thiabicyclo-[3.3.1]-nonan. Paquette und Houser postulieren folgenden Mechanismus:



Der Angriff des SO_2Cl_2 auf 169 liefert intermediär ein Chloro-sulfoniumsalz 170. Dieses zerfällt unter HCl -Abspaltung in ein ungesättigtes Sulfenylchlorid 171. Der Angriff des Sulfenylchlorids 171 auf die im Molekül vorhandene Doppelbindung führt zu einem Episulfoniumion 172, das aber wie bereits erwähnt (siehe 3.1.5.1. S. 78), nicht stabil ist, sondern unter Ringöffnung zu 173 weiterreagiert. Der Angriff des $\text{Cl}^\ominus$ an 172 führt zur Inversion am Kohlenstoffatom und läßt die endo-Chlorverbindung entstehen.

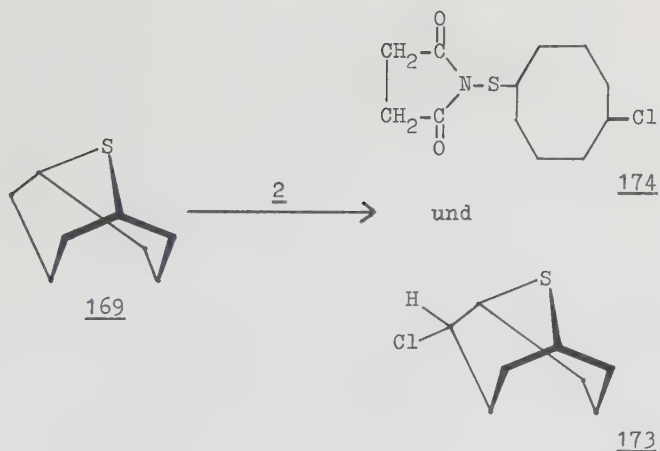
Bei diesem Mechanismus kann die ohnehin geringe Ringspannung keine große Rolle mehr spielen, da sich die Thiobrücke nach dem Öffnen wieder unter Rückbildung des Bicyclus schließt.

Durch LiAlH_4 -Reduktion des aus 1.5-Cyclooctadien und SCl_2 zugänglichen 2.6-Dichlor-9-thiabicyclo-[3.3.1]-nonan ^{138,139} erhält man das 9-Thiabicyclo-[3.3.1]-nonan 169 ¹⁴⁰).

169 reagiert mit äquimolaren Mengen N-Chlorsuccinimid (2) bei Zimmertemperatur in CH_2Cl_2 zu den beiden Produkten 174 und 173.

139) W.H. Mueller, Angew. Chem. 81, 475 (1969)

140) E.D. Weil, K.J. Smith u. R.J. Gruber,
J. org. Chemistry 31, 1669 (1966)



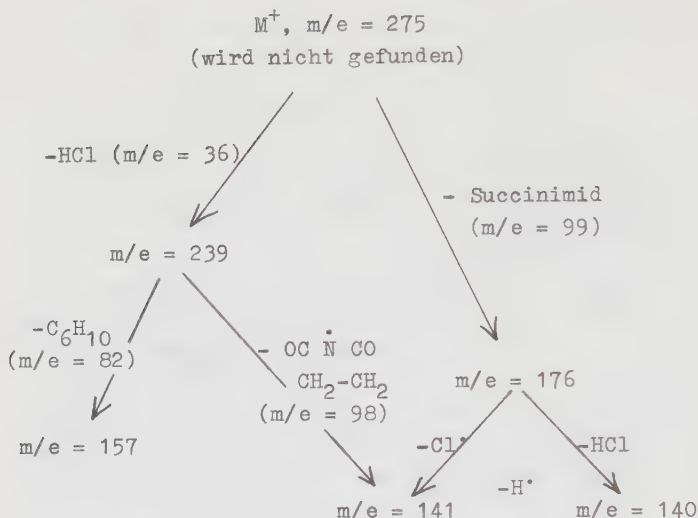
Die Struktur von 174 konnte durch H-NMR- und Massenspektrum bewiesen werden.

Im H-NMR-Spektrum der Verbindung 174 erkennt man folgende Signale:

$\tau = 7,65-8,6$ m (S-CH-CH₂-CH₂-CH₂-CHCl-),
 $7,35$ s (CO-CH₂-CH₂-CO), $7,15-7,4$ m (-S-CH),
 $5,7-6,0$ m (-CH-Cl) - - CDCl₃ als Lösungsmittel

Während in der Ausgangsverbindung 169 die beiden an der Brücke stehenden Protonen bei $\tau = 7,05-7,4$ m kommen, erscheint das CHCl Proton in 174 wegen der entschirmenden Wirkung des Chlors bei $\tau = 5,7-6,0$ m.

Das Massenspektrum der Verbindung 174 zeigt folgende Fragmentierung. Sie steht im Einklang mit der Struktur der Verbindung 174.



Die Struktur der Verbindung 173 wurde durch H-NMR-Spektrum und Perbenzoesäure-Oxidation des Chlorthioäthers 173 zum Chlorsulfon bewiesen.

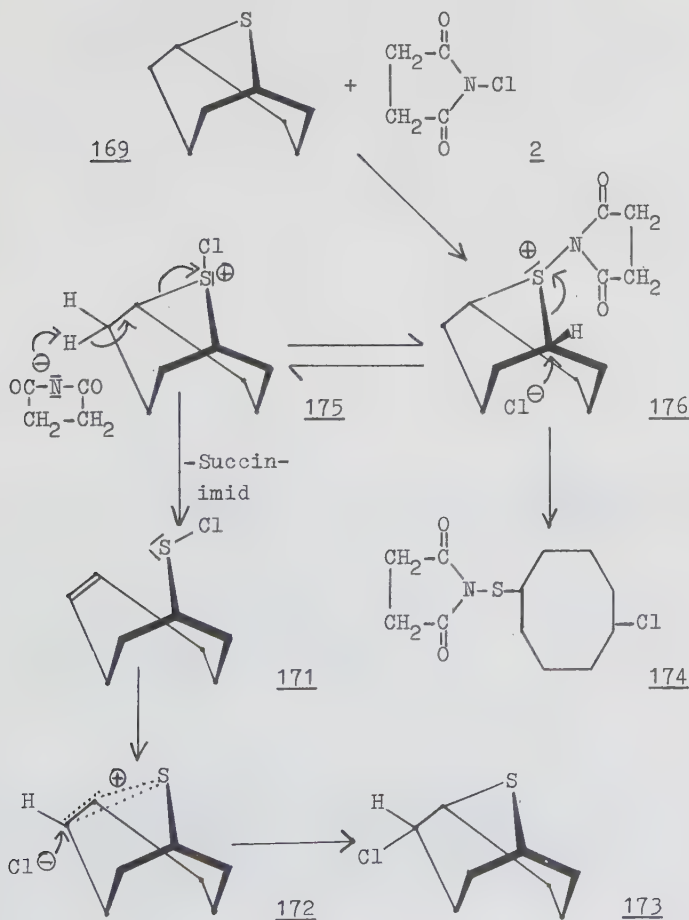
Im H-NMR-Spektrum der Verbindung 173 erkennt man folgende Signale:

$\tau = 7,45-8,6$ m ($-S-CH-\underline{CH_2}-\underline{CH_2}-CHCl$ und $-S-CH-\underline{CH_2}-\underline{CH_2}-\underline{CH_2}-CH-S-$), $6,9-7,45$ m ($-S-\underline{CH}$), $5,55-6,15$ ($\underline{CHCl}$) -- $CDCl_3$ als Lösungsmittel

Lage und Integration der H-NMR-Signale sind in Übereinstimmung mit der Struktur des β -Chlorthioäthers 173

Das H-NMR-Spektrum des Derivats von 173 (2-Chlor-9-thiabicyclo- $[3.3.1]$ -nonan-9.9-dioxid) steht ebenfalls im Einklang mit der Struktur, der in der Literatur beschriebenen Verbindung ^{136,140}.

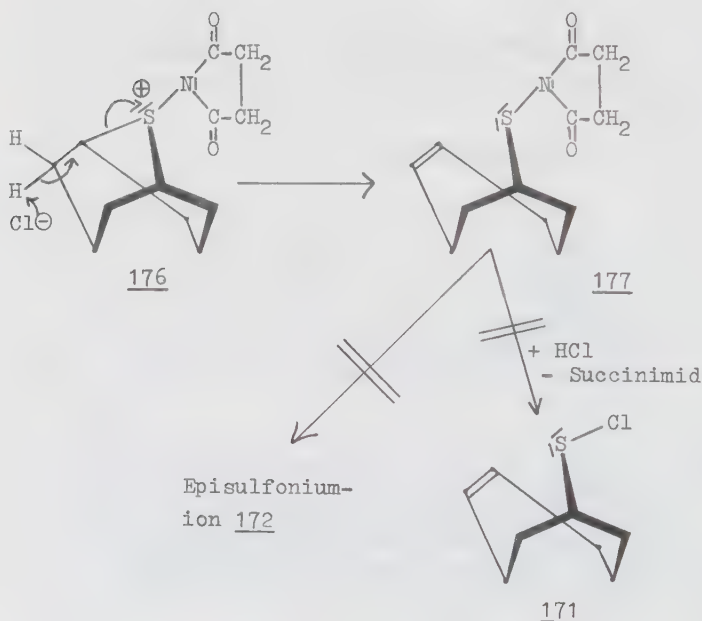
Während das Produkt 174, wie bei der Chlorierung von Thiiran, Thietan und 7-Thiabicyclo-[2.2.1]-heptan nur über ein intermediäres N-Imido-S.S.-dialkyl-sulfoniumsalz 176 entstanden sein kann, könnte die Bildung des β -Chlorthioäthers 173 über ein Chloro-sulfoniumsalz 175 als Zwischenverbindung abgelaufen sein.



Dies würde bedeuten, daß zwischen dem Chloro-sulfoniumsalz 175 und dem Imido-sulfoniumsalz 176 ein reversibles Gleichgewicht besteht.

Die Bildung des β -Chlorthioäthers 173 aus dem Chloro-sulfoniumsalz 175 würde dann wie bei der von Tuleen u. Mitarbeitern beschriebenen normalen α -Chlorthioätherbildung (siehe 3.1.2.) durch den Angriff des Succinimid-Anions als Base eingeleitet werden. Die Folgereaktion über ein ungesättigtes Sulfenylchlorid 171 und ein nichtklassisches Episulfoniumion 172 verläuft dann nach dem Mechanismus von Paquette u. Houser (siehe 3.1.5.3. S. 83).

Die analoge Bildung des β -Chlorthioäthers 173 über ein Imido-sulfoniumsalz 176 ist nach diesem Mechanismus nicht denkbar.

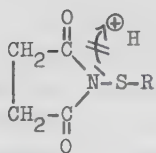


Das $\text{Cl}^\ominus$ könnte zwar auch die Reaktion zur ungesättigten Verbindung 177 einleiten. Ein N-(Alkylthio)-succinimid 177 addiert sich jedoch nicht an eine Doppelbindung.

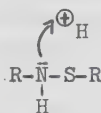
Auch die bei Sulfenamiden übliche Spaltung mit HCl ¹⁴¹⁾ zum Sulfenylchlorid tritt bei 177 nicht ein.

Beim Einleiten von HCl und 24 stündige Einwirkung derselben auf die CH_2Cl_2 Lösung eines N-(Alkylthio)-succinimids konnte die Bildung eines Sulfenylchlorids nicht beobachtet werden.

Die den Zerfall von 179 einleitende Protonierung am Stickstoff ist wegen der geringeren Basizität der Imide 180 wahrscheinlich nicht möglich.



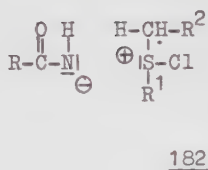
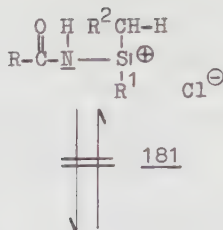
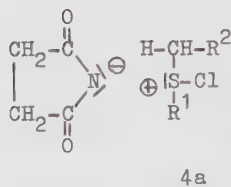
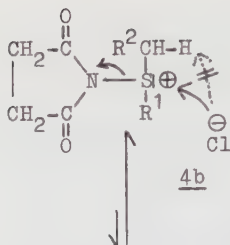
180



179

Für ein Gleichgewicht zwischen Chloro- und Imido-sulfoniumsalz als Zwischenzustand, bei der Chlorierung von Thioäthern mit N-Chlorsuccinimid, spricht auch die Tatsache, daß nur Imido-sulfoniumchloride zu α -Chlorthioäthern führen, nicht jedoch Amido-sulfoniumchloride.

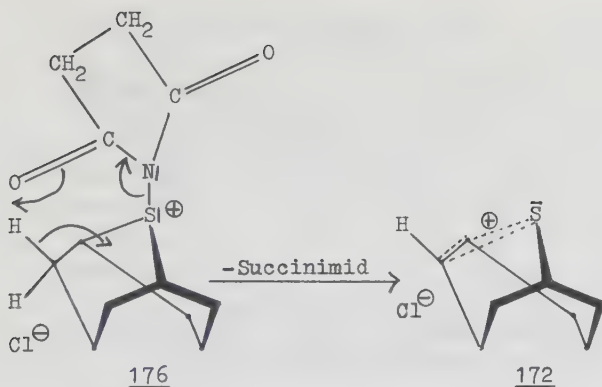
141) Houben-Weyl, Methoden d. Organ. Chemie,
Bd. IX, G. Thieme Verlag Stuttgart S. 279 1955



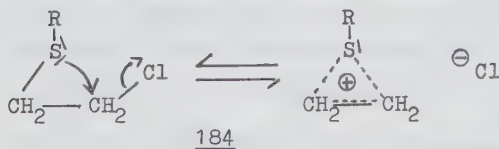
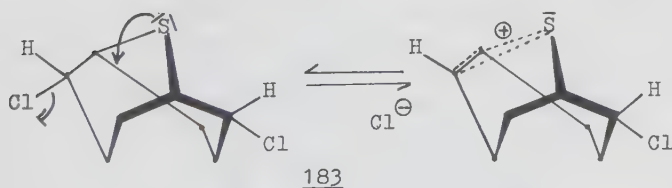
Während bei den Imido-sulfoniumsalzen 4b ein Gleichgewicht mit dem entsprechenden Chloro-sulfoniumsalz 4a durch die Resonanzstabilisierung des Imid-Anions begünstigt ist, ist die Bildung eines Amid-Anions 182 aus 181 wegen der wesentlich größeren Basizität unwahrscheinlich.

Daß bei der α -Chlorthioätherbildung aus Thioäther und N-Chlorsuccinimid das Cl^- nicht als Base angreift wurde von Tuleen u. Mitarbeitern ⁴⁾ bewiesen.

Für die Bildung des α -Chlorthioäthers 173 aus 169 und N-Chlorsuccinimid (2) ist aber auch eine Reaktion über ein Imido-sulfoniumsalz 176 nicht auszuschließen. Über einen sechsgliedrigen Übergangszustand, analog dem bei der Pyrolyse des N-Succinimido-S.S-dimethyl-sulfoniumchlorids 136b (siehe 3.1.4.3. S. 72), könnte das gleiche nichtklassische Sulfoniumion 172 wie bei dem Paquette u. Houser Mechanismus (siehe 3.1.5.3. S. 83) gebildet werden und so der α -Chlorthioäther entstehen.



Für eine anchimere Wechselwirkung zwischen dem β -Kohlenstoffatom und dem Schwefelatom in 176 spricht die den α -Chlorthioäthern nahekommende Reaktivität der Cl-Atome in 183 ¹⁴⁰⁾ und Schwefel-Lost analogen Verbindungen 184 ^{142,143)}.



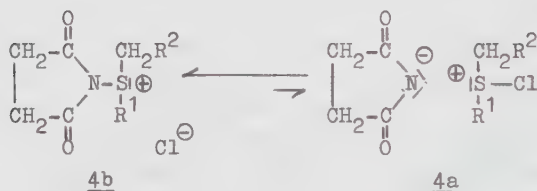
142) K.D. Gundermann, Angew. Chem. 75, 1194 (1963)

143) C.S. Marvel u. E.D. Weil, J. Amer. chem. Soc. 76, 61 (1954)

Die Entscheidung zwischen einem reinen Imido-sulfoniumsalz 4b und einem Gleichgewicht zwischen Imido-sulfoniumsalz 4b und Chloro-sulfoniumsalz 4a in Lösung, könnte die H-NMR-Tieftemperatur-spektroskopie der Zwischenverbindung bei der Chlorierung von Thioäthern mit N-Chlorsuccinimid bringen.

3.1.5.4. H-NMR-Tieftemperatur-spektroskopie der N-Imido-S.S-dialkyl-sulfoniumsalze

Wenn ein rasches Gleichgewicht zwischen 4b und 4a vorliegt, so erhält man die entsprechenden Signale der beiden Verbindungen gemittelt.

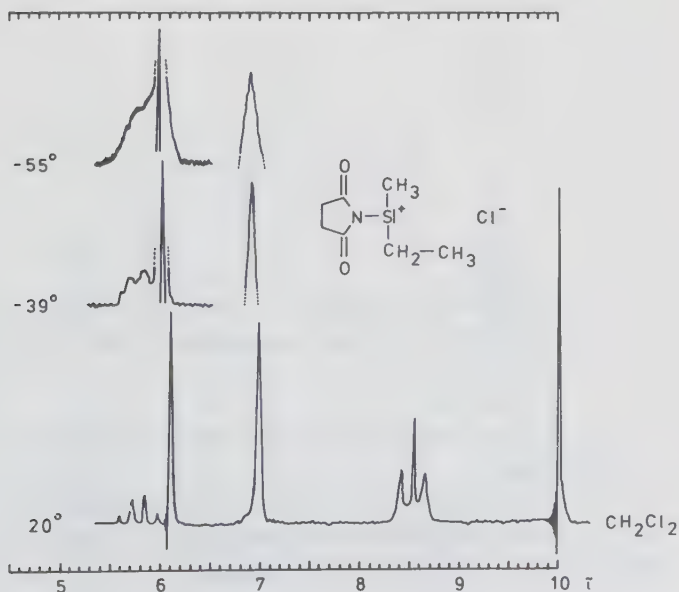


(Die Signale werden dann gemittelt, wenn die mittlere Lebensdauer der Verbindungen klein ist gegenüber dem reziproken Wert der in Frequenzeinheiten gemessenen Differenz der chemischen Verschiebung)

Beim Verlangsamen des Gleichgewichtes durch Temperaturerniedrigung, sollte man Koaleszenz, mit einer Aufspaltung in getrennte Signale für 4b und 4a beobachten.

Beim Abkühlen der CH_2Cl_2 -Lösungen von 185 $\equiv$ 4b ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$) und 186 $\equiv$ 4b ($\text{R}^1 = \text{CH}_3$; $\text{R}^2 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ergibt sich für die gesamten H-NMR-Signale eine Linienverbreiterung, wie sie bei einer Koaleszenz auftreten würde (In Abbildung 2 ist dies bei der Verbindung 185 für die $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S}$ Protonen bei $\tau = 5,77$ qua und die $\text{CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$ Protonen bei $\tau = 6,95$ s und in Abbildung 3 bei der Verbindung 186 für die $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2\text{-S}$ Protonen bei $\tau = 5,85$ d dargestellt. Das Signal der $\text{CH}_3\text{-S}$ Protonen bei $\tau = 6,05$ s in den Verbindungen 185 und 186 zerfließt erst vollständig bei Temperaturen um -80°).

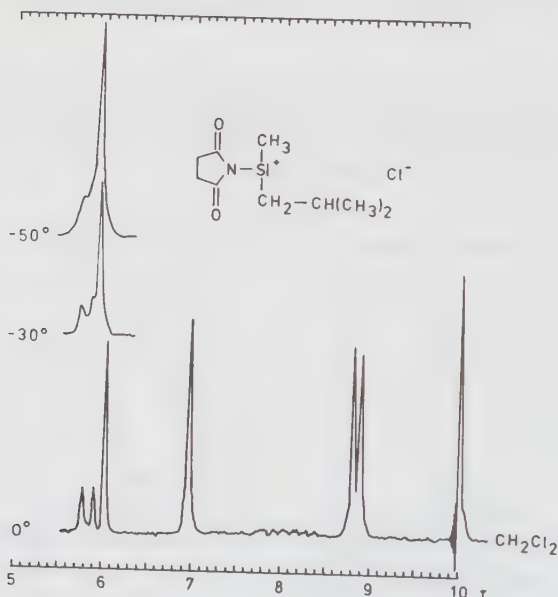
Abbildung 2 zeigt das H-NMR-Spektrum des Zwischenproduktes 185 aus N-Chlorsuccinimid und $\text{CH}_3\text{-S-C}_2\text{H}_5$ bei verschiedenen Temperaturen.



Bei 20° ergeben sich für die Verbindung 185 folgende H-NMR-Werte:

$\tau = 8,5$ t ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S}$), $6,95$ s ($\text{CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$), $6,07$ s ($\text{CH}_3\text{-S}$), $5,77$ qua ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S}$) - CH_2Cl_2 als Lösungsmittel

Abbildung 3 zeigt das H-NMR-Spektrum des Zwischenproduktes 186 aus N-Chlorsuccinimid und $\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CH(CH}_3)_2$ bei verschiedenen Temperaturen.



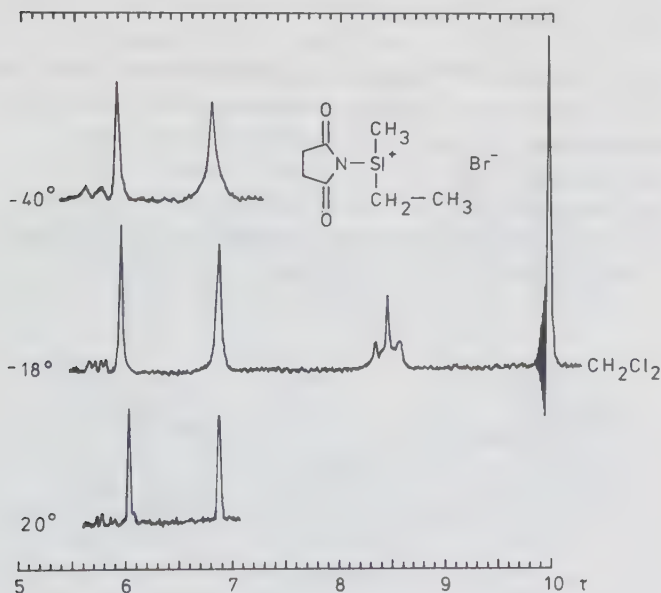
Bei 0° ergeben sich für die Verbindung 186 folgende H-NMR-Werte:

$\tau = 8,85$ d ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), $7,6\text{-}8,4$ m ($(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2$), $6,97$ s ($\text{CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$), $6,04$ s ($\text{CH}_3\text{-S}$), $5,85$ d ($\text{S-CH}_2\text{-CH}$) - CH_2Cl_2 als Lösungsmittel

Daß der beobachtete Effekt nicht auf die erhöhte Viskosität der klaren Lösung zurückzuführen ist, konnte das Arbeiten mit einem Überschuß an Thioäther zeigen. Die Linien des Thioäthers blieben unter diesen Bedingungen scharf und aufgespalten.

Trotzdem kann das Zerfließen der H-NMR-Signale unter den erwähnten Bedingungen nicht als Beweis für das Gleichgewicht zwischen 4b und 4a gewertet werden, da man auch beim Abkühlen bis auf -90° , über den Koaleszenzpunkt hinaus, keine getrennten Signale für 4b und 4a erhält.

Abbildung 4 zeigt das H-NMR-Spektrum des Zwischenproduktes 187 aus N-Bromsuccinimid und $\text{CH}_3\text{-S-C}_2\text{H}_5$ bei verschiedenen Temperaturen.

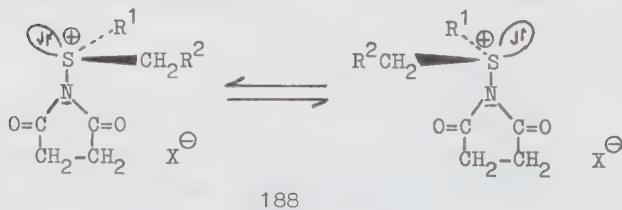


Bei -18° ergeben sich für die Verbindung 187 folgende H-NMR-Werte:

$\tau = 8,45$ ABX₃-System in Form eines Triplets ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S}$), $6,85$ s ($\text{CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$), $5,95$ s ($\text{CH}_3\text{-S}$), $5,5\text{-}5,9$ ABX₃-System ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S}$, H-Atome diastereotop) - - CH_2Cl_2 als Lösungsmittel

Vergleicht man das H-NMR-Spektrum der Brom-Verbindung 187 (Abbildung 4) mit dem der analogen Chlor-Verbindung 185 (Abbildung 2), so erkennt man, daß bei der Brom-Verbindung 187 die diastereotopen $\text{S-CH}_2\text{-CH}_3$ Protonen wie erwartet ein ABX₃-System liefern, während diese bei der Chlor-Verbindung 185 chemisch äquivalent erscheinen. Auch bei der Chlor-Verbindung 186 (Abbildung 3) zeigt sich die chemische Äquivalenz der $\text{S-CH}_2\text{-CH(CH}_3)_2$ Protonen.

Eine Erklärung für diese Beobachtung könnte eine rasche Gleichgewichtsreaktion zwischen den beiden Enantiomeren der chiralen N-Imido-S.S-dialkylsulfoniumsalze 188 ($\text{R}^1 \neq \text{-CH}_2\text{-R}^2$) geben. Diese Reaktion müßte bei den Chlor-Verbindungen 185 und 186 rasch und bei der Brom-Verbindung 187 langsam, im Vergleich zum H-NMR-Zeitmaßstab ablaufen.

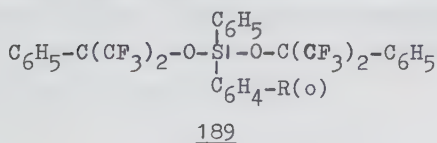
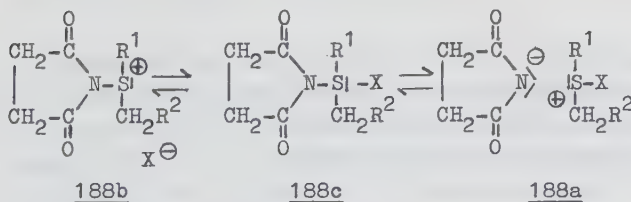


Durch das rasche Gleichgewicht könnten die enantiotopen $S-CH_2-R^2$ Protonen in den Verbindungen 185 und 186 kein Asymmetriezentrum am Schwefel erkennen und sollten deshalb chemisch äquivalent erscheinen (siehe dazu 3.1.3.1. S. 57).

Ist die Gleichgewichtsreaktion ausreichend langsam, so würden die $S-CH_2-R^2$ Protonen wie bei der Verbindung 187 diastereotop und somit chemisch nicht äquivalent.

Als Mechanismus für die ineinander Überführung der beiden Enantiomeren von 188 ist die pyramidale Inversion auszuschließen (siehe 3.2.6.3.2.).

Auch das Gleichgewicht zwischen 188b und 188a über ein tetrakovalentes Schwefel-Zwischenprodukt 188c kommt nicht in Frage, da eine Pseudorotation am ähnlichen tetrakovalenten Schwefel-Zwischenprodukt 189 ausgeschlossen werden konnte ⁷⁹⁾. Ein solcher Vorgang würde ausreichend niedere Energie besitzen um relativ zum H-NMR-Zeitmaßstab, in jedem Falle rasch abzulaufen ⁷⁹⁾.



Einen Hinweis auf ein tetrakovalentes Schwefelprodukt, dessen Lebensdauer mit der Temperaturerniedrigung steigt, müßte mit sinkender Temperatur die Verschiebung der H-NMR-Signale zu tieferem Feld liefern.

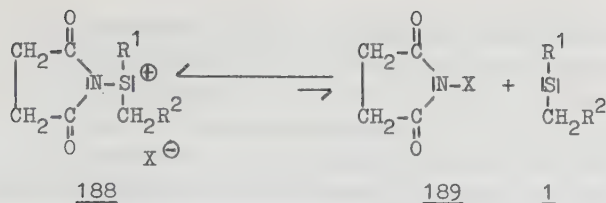
Z. B. wandern beim Übergang von Sulfoniumverbindungen $R^1R^2S^+-OR^3Cl^-$ zu den tetrakovalenten Schwefelverbindungen $R^1R^2S(Cl)-OR^3$, sowohl die direkt als auch die indirekt am Schwefel gebundenen H-NMR-spektroskopisch sichtbaren Gruppen zu tieferem Feld ^{77,79}). Für eine $S-CH_3$ -Gruppe wurde eine Verschiebung um 0,36 τ beobachtet ⁷⁷).

Bei der Verbindung 187 (Abbildung 4) ergibt sich zwischen +20 und -40° eine Verschiebung der $CO-CH_2-CH_2-CO$ Protonen von 6,87 nach 6,83 τ und der $S-CH_3$ Protonen von 6,03 nach 5,93 τ .

Bei der Verbindung 185 (Abbildung 2) ergeben sich zwischen +20 und -55° ähnliche Verhältnisse. Die $CO-CH_2-CH_2-CO$ Protonen verschieben sich von 6,95 nach 6,9 τ und die $S-CH_3$ Protonen von 6,07 nach 6,0 τ .

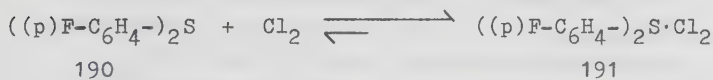
Diese minimalen Verschiebungen liegen nicht in der Größenordnung wie sie für den analogen Vorgang zu erwarten wären. Vielmehr dürften sie auf einen Temperatureffekt zurückzuführen sein.

Folgender Mechanismus wäre für die rasche Umwandlung der Enantiomeren von 188 ($R^1 \neq -CH_2-R^2$) ineinander denkbar.



Die Zwischenverbindung 188 könnte mit den Ausgangsverbindungen 189 (X = Cl, Br) und 1 im raschen Gleichgewicht liegen.

Ein ähnlicher Mechanismus wird bei den Chlorsulfoniumchloriden 191 von fluorierten aromatischen Sulfiden 190 auf Grund von ^{19}F -NMR-Messungen angenommen ⁸⁰⁾.



Die Gleichgewichtsreaktion soll schnell im Vergleich zum H-NMR-Zeitmaßstab ablaufen.

Zum Nachweis der Gleichgewichtsreaktion zwischen dem Imido-sulfoniumsalz 188 und den Ausgangsverbindungen 189 und 1 wurden die Imido-sulfoniumsalze 185 und 186 mit einem Überschuß an N-Chlor-succinimid bzw. Thioäther bei tiefen Temperaturen H-NMR-spektroskopisch untersucht. Bei einer raschen Gleichgewichtsreaktion sollte man für die entsprechenden Signale von Zwischenverbindung und im Überschuß vorhandener Ausgangsverbindung gemittelte Signale erhalten.

Man erkennt jedoch sowohl bei einem Überschuß an N-Chlorsuccinimid wie auch an Thioäther getrennte Signale für die Zwischenverbindung und die im Überschuß vorhandene Ausgangssubstanz, bei unveränderter chemischer Verschiebung.

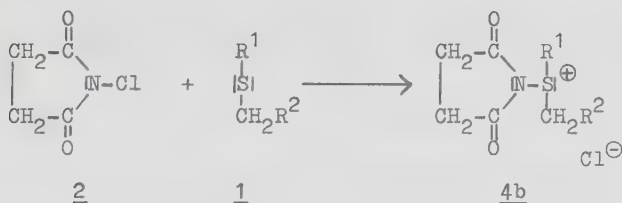
Das bedeutet, daß die erwähnte Gleichgewichtsreaktion zur Deutung der chemischen Äquivalenz der S-CH₂-Protonen in den Verbindungen 185 und 186 nicht in der Lage ist. Da eine solche Reaktion aber trotzdem langsam im Vergleich zum H-NMR-Zeitmaßstab ablaufen könnte, ist deren Auftreten dadurch nicht ausgeschlossen (siehe 3.2.6.3.2.).

Die Erklärung für die chemische Äquivalenz der S-CH₂-Protonen in den Verbindungen 185 und 186 im Gegensatz zur Diastereotopie der S-CH₂-Protonen in der Verbindung 187 dürfte nach den obigen Ergebnissen nur auf einer andersartigen Solvation der Chlor-Verbindungen im Gegensatz zur Brom-Verbindung beruhen. Beweisen läßt sich dies jedoch nicht, da ein anderes Lösungsmittel für die Reaktion nicht verwendbar ist.

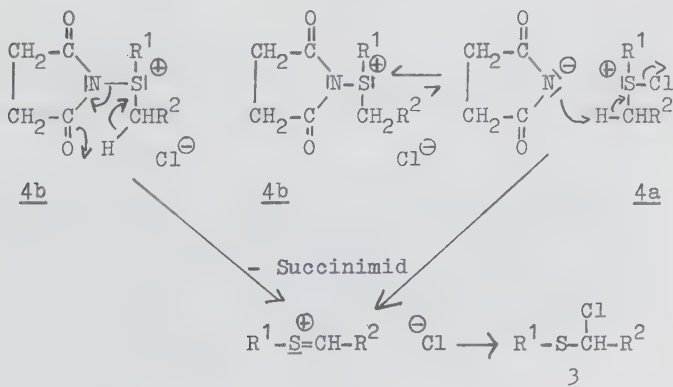
3.1.6. Die Chlorierung von Thioäthern 1 mit N-Chlor-succinimid nach den neuen Erkenntnissen

Für die Chlorierung von Thioäthern 1 mit N-Chlor-succinimid (2) ergeben sich nach den neuen Erkenntnissen folgende Konsequenzen.

Als Zwischenprodukte der Chlorierung lassen sich N-Imido-S.S-dialkyl-sulfoniumsalze 4b nachweisen, die nach Tuleen und Mitarbeitern nicht auftreten sollten.



Der Übergang der Imido-sulfoniumsalze 4b in die α -Chlorthioäther 3 kann sowohl aus 4b als auch aus einem raschen reversiblen Gleichgewicht zwischen dem Imido-sulfoniumsalz 4b und dem Chloro-sulfoniumsalz 4a über 4a erfolgen.



Alle experimentellen Ergebnisse, die von Tuleen bei der Chlorierung von Thioäthern mit N-Chlor-succinimid gefunden wurden (siehe 3.1.2. S. 49-53), lassen sich mit beiden Reaktionswegen erklären. In jedem Falle ist das Succinimid, das Protonen abstrahierende Agens.

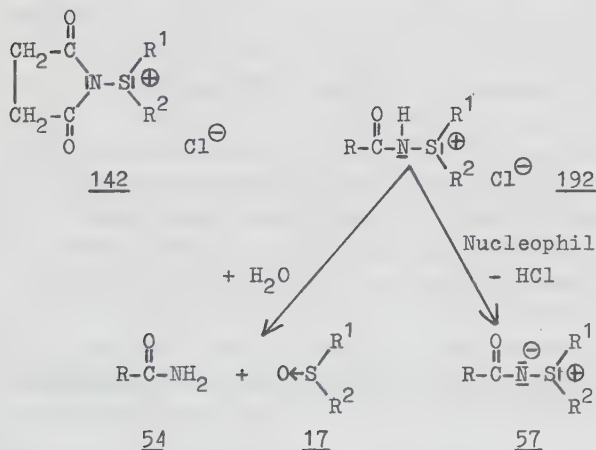
Bei der Chlorierung von Thiiran, Thietan (siehe 3.1.5.1. S. 77) und 7-Thiabicyclo-[2.2.1]-heptan (siehe 3.1.5.2. S. 80) ist das Imido-sulfoniumsalz 4b die einzige reaktive Zwischenstufe.

Beim 9-Thiabicyclo-[3.3.1]-nonan (siehe 3.1.5.3. S. 83) können beide Sulfoniumsalze 4b und 4a für das Entstehen der Reaktionsprodukte verantwortlich sein.

Die H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen an den Zwischenverbindungen aus N-Chlorsuccinimid und Thioäthern (siehe 3.1.5.4. S. 92) liefern keine klare Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten eines reinen Imido-sulfoniumsalzes 4b und eines Imido-sulfoniumsalzes 4b mit einer partiellen Beteiligung eines Chloro-sulfoniumsalzes 4a bei der Weiterreaktion.

3.2. Nucleophile Substitution am positiv geladenen Schwefelatom der N-Imido-S.S-dialkyl-sulfoniumsalze

Die neu dargestellten N-Imido-S.S-dialkyl-sulfoniumsalze 142 haben gegenüber den bisher bekannten N-Amido-S.S-dialkyl-sulfoniumsalzen 192 einen großen Vorteil. Sie besitzen kein Wasserstoffatom mehr am Stickstoff.



Während H_2O die Salze 192 nucleophil unter Bildung von Sulfoxiden 17 und Säureamiden 54 angreift, reagieren andere Nucleophile meist als Basen unter Abspaltung des H-Atoms am Stickstoff zu Sulfimiden 57.

Mit den Verbindungen 142 dagegen sollten Nucleophile unter Substitution des Succinimid-Restes reagieren, da eine Sulfimidbildung ausgeschlossen ist und vierfach kovalente Schwefelverbindungen recht instabil sind. Die Verbindungen 142 könnten somit präparativ bedeutende Dialkylsulfonium-Überträger sein.

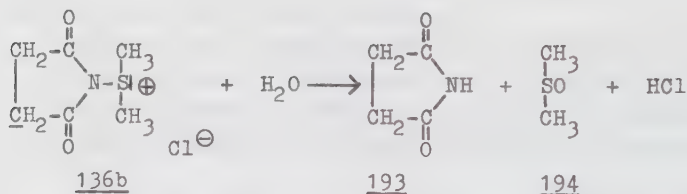
3.2.1. Hydrolyse der N-Imido-S,S-dialkyl-sulfoniumsalze

Die N-Succinimido-S,S-dialkyl-sulfoniumsalze 142 sind stärker feuchtigkeitsempfindlich als die in der Literatur beschriebenen Amido- bzw. Amino-sulfoniumsalze und die Sulfimide. Ihre Darstellung und beim N-Succinimido-S,S-dimethyl-sulfoniumchlorid (136b) auch die Aufbewahrung gelingt nur bei vollkommenem Ausschluß von Feuchtigkeit.

Die Hydrolyse wurde beim N-Succinimido-S,S-dimethyl-sulfoniumchlorid (136b) H-NMR-spektroskopisch untersucht.

Zu einer Suspension von 136b in d_6 -Dimethylsulfoxid wurde D_2O gegeben. Dabei erscheinen im H-NMR-Spektrum zwei Signale, die nach Lage (Vergleichssubstanzen u. Literaturwerte ¹⁴⁴⁾) und Integration dem Succinimid (193) und dem Dimethylsulfoxid (194) zuzuordnen sind.

Das gibt folgenden Reaktionsverlauf für die Hydrolyse:

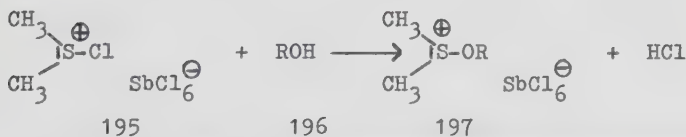


144) F.A. Bovey, NMR Data Tables for Org. Compounds, Interscience Publishers, New York (1967)

3.2.2. Umsetzung der N-Imido-S.S-dialkyl-sulfoniumsalze mit Alkoholen

Da mit H_2O eine so glatte nucleophile Substitution am positiv geladenen Schwefelatom der N-Imido-S.S-dialkyl-sulfoniumsalze 142 durchführbar ist, wurde untersucht, ob nicht auch Alkohole analog reagieren.

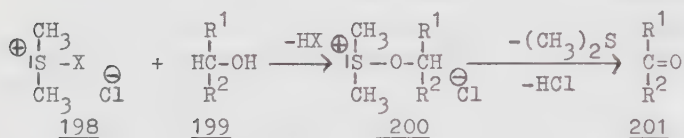
H. Meerwein u. Mitarbeiter ⁷²⁾ untersuchten die Reaktion des Chloro-dimethylsulfonium-hexachloroantimonat (195) mit Alkoholen 196 ($R = C_2H_5, C_3H_7, iso-C_3H_7$).



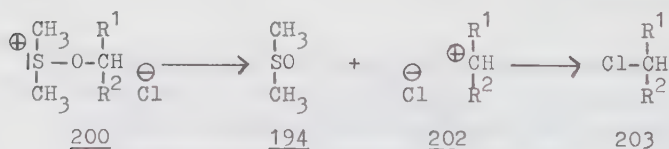
Es entstanden unter stürmischer Chlorwasserstoffentwicklung die Alkoxy-dimethylsulfonium-hexachloroantimonate 197.

Bei der Umsetzung vom N-Succinimido-S.S-dimethylsulfoniumchlorid (136b) mit C_2H_5OH in CH_2Cl_2 bei 0° konnte über einen gewissen Zeitraum hinweg keine Veränderung im Reaktionsgefäß bemerkt werden. Da auch festgestellt wurde, daß die Imido-sulfoniumsalze in polareren Lösungsmitteln als CH_2Cl_2 nach kurzer Zeit zu den α -Chlorthioäthern und diese dann mit Alkoholen zu den α -Alkoxythioäthern ⁵⁾ weiterreagieren, schien eine weitere Untersuchung der Reaktion nicht sinnvoll.

Später wurde von einem anderen Arbeitskreis ^{145,146)} gezeigt, daß primäre und sekundäre Alkohole 199 mit 198 (X = Cl) und 198 (X = Succinimid) $\equiv$ 136b in Toluol bei -25° nach ca 2 Stunden die entsprechenden Alkoxy-dimethylsulfonium-salze 200 liefern. Auf Zusatz von Triäthylamin $(C_2H_5)_3N$ entstehen dann die Aldehyde bzw. Ketone 201. Bei -25° tritt die vorher gefundene Zersetzung von 136b in den Chlorthioäther offensichtlich zurück.



Alkoxy-dimethylsulfonium-salze 200, welche ein stabilisiertes Carboniumion 202 bilden können, zerfallen ziemlich rasch in die Alkylchloride 203 und Dimethylsulfoxid (194).



145) E.J. Corey u. C.U. Kim. J. Amer. chem. Soc. im Druck

146) E.J. Corey, C.U. Kim u. M. Takeda, Tetrahedron Letters 1972, 4339

Zur Darstellung der Alkylchloride 203 wird die Reaktion von 198 mit 199 in CH_2Cl_2 bei -25° durchgeführt. Andere primäre und sekundäre Alkohole 199 reagieren nur sehr langsam zu den Verbindungen 203.

Weitere Darstellungen von Alkoxy-sulfonium-salzen mit aktivierten Sulfoxiden sind in der Literatur beschrieben (55,59,147,148).

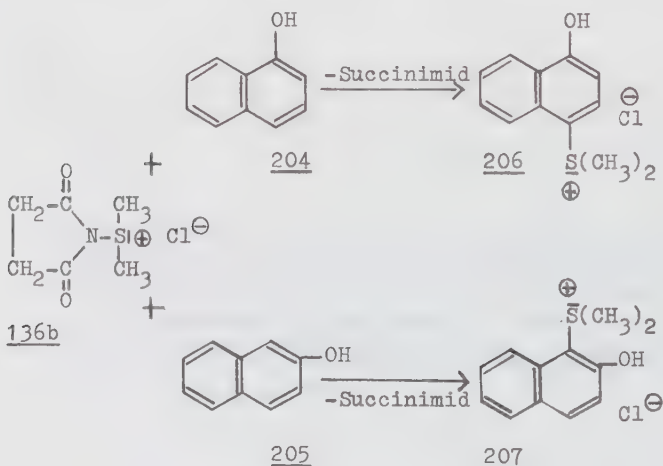
-
- 147) K.E. Pfitzner u. J.G. Moffatt, J. Amer. chem. Soc. 85, 3027 (1963); 87, 5661, 5670 (1965)
- 148) K. Onodera, S. Hirano u. N. Kashimura, J. Amer. chem. Soc. 87, 4651 (1965)

3.2.3. Umsetzung der N-Imido-S.S-dialkyl-sulfoniumsalze mit Phenolen u. Naphtholen

Es wurde zunächst angenommen, daß eine nucleophile Substitution am positiv geladenen Schwefelatom der N-Imido-S.S-dialkyl-sulfoniumsalze 142 nur stattfindet, wenn eine stärker nucleophile Verbindung als Alkohol angreift und wenn eine leichte Succinimidbildung durch acide Wasserstoffatome gewährleistet ist.

Dies sollte für Phenole und Naphthole zutreffen, welche die O-H Wasserstoffatome lockerer gebunden haben als Alkohole und bei deren Dissoziation die nucleophilen Phenolat-Anionen entstehen.

Es reagieren α -Naphthol (204) und β -Naphthol (205) innerhalb weniger Sekunden mit äquimolaren Mengen N-Succinimido-S.S-dimethyl-sulfoniumchlorid (136b) . Dabei resultieren salzartige, kristalline Produkte, die als Dimethyl-hydroxynaphthyl-sulfoniumchloride 206 und 207 identifiziert wurden.



Phenol selbst reagiert ebenfalls, jedoch zu einem schwer kristallisierbaren Produkt. Mit stark elektronenziehenden Substituenten am Phenol, z. B. Pikrinsäure, konnte keine Reaktion festgestellt werden.

Von anderer Seite ¹⁴⁹⁾ wurde nach der Publikation dieser Ergebnisse ⁸⁾, die Anwendbarkeit dieser Methode zur Darstellung von Dialkyl-hydroxyaryl-sulfoniumsalzen bestätigt.

3.2.3.1. Strukturbeweise für die dargestellten Dimethyl-hydroxynaphthyl-sulfoniumchloride

Die Verbindungen 206 und 207 wurden u. a. bereits aus Naphtholen mit Dimethylsulfoxid und HCl dargestellt ¹⁵⁰⁾. Die IR-Daten ¹⁵¹⁾ stimmen eindeutig mit den hier gefundenen Werten überein.

Durch Pyrolyse entstehen aus den Sulfoniumsalzen 206 und 207 die Methyl-hydroxynaphthylsulfide 208 und 209. Die IR-Daten dieser Verbindungen sind ebenfalls mit den in der Literatur ¹⁵¹⁾ beschriebenen identisch.

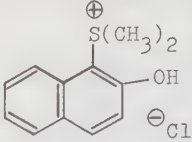
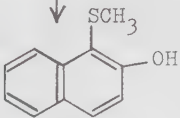
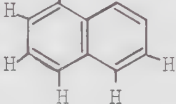
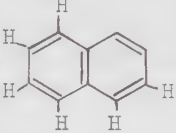
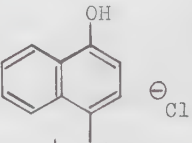
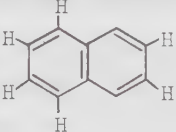
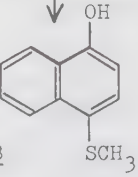
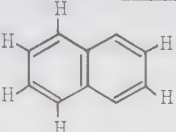
Die Tabelle III zeigt die H-NMR-Daten der Verbindungen 206 und 207 bzw. der Pyrolyseprodukte 208 und 209.

149) P. Claus u. W. Rieder, Tetrahedron Letters 1972, 3879

150) E. Goethals u. P. de Radzitzky, Bull. Soc. Chim. Belg. 73(5-6), 546 (1964)

151) R. Leysen u. J. Van Rysselberge, Spectrochim. Acta 22(4), 777 (1966)

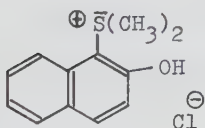
Tabelle III

	H-NMR-Spektren τ -Werte		Lösungs- mittel
207 $-\text{CH}_3\text{Cl}$ $110^\circ/0,1\text{mm}$ 	 $\text{S}^+(\text{CH}_3)_2$ 1,75-2,8 m 6,63 s		(CD ₃) ₂ SO
209	 S-CH₃ 1,55-2,9 m 7,95 s		CDCl ₃
206 $-\text{CH}_3\text{Cl}$ $157^\circ/0,6\text{mm}$ 	 $\text{S}^+(\text{CH}_3)_2$ 1,5-2,8 m 6,65 s		(CD ₃) ₂ SO
208 	 S-CH₃ 1,5-3,2 m 7,63 s		CD ₃ OD

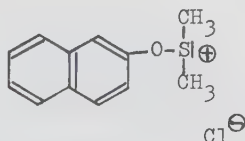
Charakteristisch für die $(\text{CH}_3)_2\text{S}^{\oplus}$ -Aryl Gruppe im H-NMR-Spektrum ist das Singulett bei 6,6 τ . Die Lage bei tiefem Feld rührt von der stark entschirmenden Wirkung des positiven Schwefels her. Dies zeigt sich deutlich bei der Abspaltung von CH_2Cl , wobei das Methylsignal über 1 τ nach höherem Feld rutscht.

Da in der Literatur für die Dimethyl-hydroxyaryl-sulfoniumchloride 206 und 207 keine H-NMR-Werte veröffentlicht sind, wurde zum Vergleich die Verbindung 207 nach der Methode von Goethals¹⁵⁰⁾ hergestellt. Es ergab sich auch hier Identität in H-NMR-, IR- und Massenspektrum.

Die zu 207 isomere Struktur 210 läßt sich durch die IR-spektroskopischen Daten und durch die Möglichkeit des Austausches von H gegen D an der Hydroxylgruppe ausschließen.



207



210

Darum wurde die Verbindung 207 mit einem Überschuß an D_2O versetzt und dann gefriergetrocknet. Beim Vergleich der IR-Spektren (in Nujol) von Ausgangssubstanz mit deuterierter Substanz erkennt man das Verschwinden der O-H Valenzschwingung ($2250\text{--}2750\text{ cm}^{-1}$) und das Auftreten der O-D Valenzschwingung bei niedrigerer Frequenz ($1840\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$).

3.2.3.2. Mechanismus der Umsetzung von N-Imido-S,S-dialkyl-sulfoniumsalzen mit Phenolen und Naphtholen

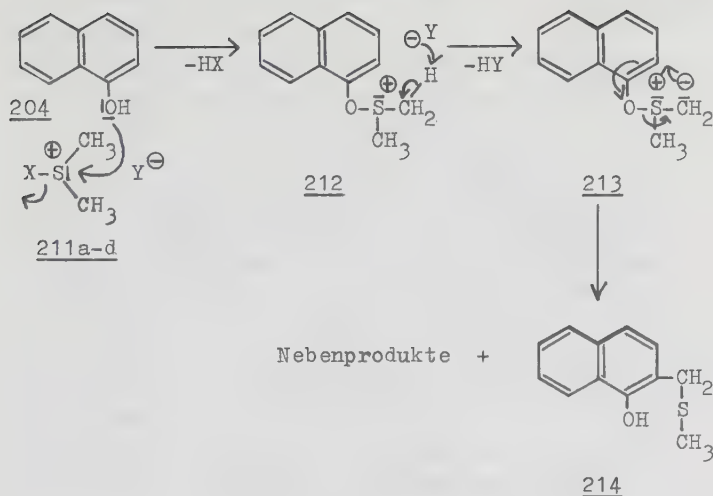
Die bekannten Reaktionen von Sulfoniumsalzen bzw. von sulfoniumartigen Zwischenverbindungen 211 mit Phenolen und Naphtholen verlaufen nicht einheitlich.



Folgende Verbindungen geben bei der Umsetzung mit dem Naphthol 204 das Methylthiomethyl-naphthol 214 als Hauptprodukt.

- 211a (X = $\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{N}=\text{C}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_{11}$;
 O^-
Y = H_2PO_4^-) 52-54, 152, 153)
211b (X = $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-$; Y = $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}^-$) 56-58)
211c (XY = SO_3^{2-}) 154)
211d (XY = $\text{P}_4\text{O}_{10}^{4-}$) 148)

-
- 152) K.E. Pfitzner, J.P. Marino u. R.A. Olofson,
J. Amer. chem. Soc. 87, 4658 (1965)
153) J.P. Marino, K.E. Pfitzner u. R.A. Olofson,
Tetrahedron 27, 4181, 4195 (1971)
154) P. Claus, Mh. Chem. 102, 913 (1971)



Die Verbindungen 211e-i liefern bei der Umsetzung mit dem Naphthol 204 das Dimethyl-hydroxyaryl-sulfoniumsalz 206. Für das Entstehen von 206 ist sowohl ein ionischer als auch ein radikalischer Mechanismus (diskutiert von P. Claus ¹⁴⁹) denkbar.

211e (X = HO-; Y = Cl⁻) ¹⁵⁰

211f (X = HSO₃-O-; Y = Cl⁻) ¹⁵⁰

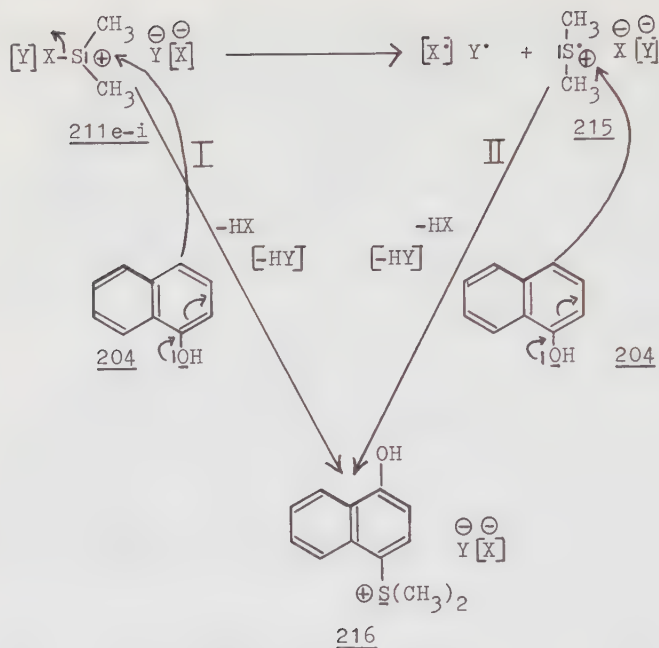
211g (X = Cl-; Y = SbCl₆⁻) ¹⁴⁹

211h (X = Cl-; Y = Cl⁻) ^{149, 155, 156}

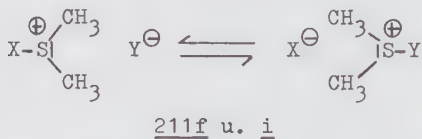
136b 211i (X = N-Succinimid; Y = Cl⁻)

155) W.S. Mac Gregor, C.A. 61, 4271b (1964)

156) M.E. Cisney, C.A. 62, 7690d (1965)



Nimmt man für die Verbindungen 211f u. i die folgende Gleichgewichtsreaktion an (wie sie bei den Imido-sulfoniumsalzen, z. B. 136b $\equiv$ 211i, in 3.1.5. diskutiert wird), so könnte man das unterschiedliche Verhalten der Verbindungen 211 gegenüber Phenolen und Naphtholen erklären.



Bei allen Verbindungen 211e-i wäre dann ein Chloro-sulfoniumsalz für die Bildung von Dimethyl-hydroxyaryl-sulfoniumsalzen (z. B. 216) und bei den Verbindungen 211a-d ein Oxo-sulfoniumsalz für die Bildung von Methylthiomethyl-phenolen bzw. -naphtholen (z. B. 214) verantwortlich.

Erfolgt die Reaktion zum Dimethyl-hydroxyaryl-sulfoniumsalz 206 ionisch über Weg I, so muß das Chloro-sulfoniumsalz den Aromaten elektrophil am aktivierten Kohlenstoffatom angreifen.

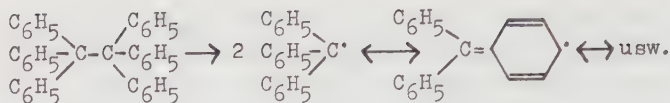
Der andere, von P. Claus postulierte Reaktionsweg stimmt mit den bei diesen Umsetzungen gewonnenen Erfahrungen nicht überein.

Nach diesem radikalischen Mechanismus werden die Chloro-sulfoniumsalze homolytisch gespalten in ein $\text{Cl}^\bullet$ Radikal und ein Sulfinium-Radikalkation 215. Das letztere soll dann mit dem Naphthol unter Bildung des Dimethyl-hydroxynaphthyl-sulfoniumsalzes 216 reagieren (Weg II).

Eine Homolyse von $\text{R}_2\text{S}^\oplus\text{-OH}$ $\text{X}^\ominus$ ($\text{R} = \text{Aryl}$) in $\text{R}_2\text{S}^\bullet\oplus$ $\text{X}^\ominus$ und $^\bullet\text{OH}$ wurde bereits nachgewiesen ¹⁵⁷⁾. Vergleicht man die S-OH mit einer S-Cl Bindung, so sollte letztere leichter homolytisch gespalten werden.

Diese Argumente sind jedoch falsch. Vergleicht man Hexaphenyläthan (217) mit Äthan, so erhält man im ersten Falle eine homolytische Spaltung der C-C Atombindung. Im zweiten Falle tritt eine derartige Spaltung nicht auf.

157) U. Schmidt, K. Kabitzke, K. Makau u. A. Müller, Liebigs Ann. Chem. 672, 78 (1964)

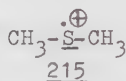
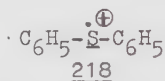


217

Neben sterischen Gründen ist vor allem die Resonanzstabilisierung des Triphenylmethyl-Radikals dafür verantwortlich.

Gleiches gilt für den Vergleich Hydrazin - Tetraphenylhydrazin.

Somit läßt sich auch ein Diphenylsulfonium-Radikalkation (218) nicht mit einem Dimethylsulfonium-Radikalkation (215) - wie es hier auftreten müßte - vergleichen.



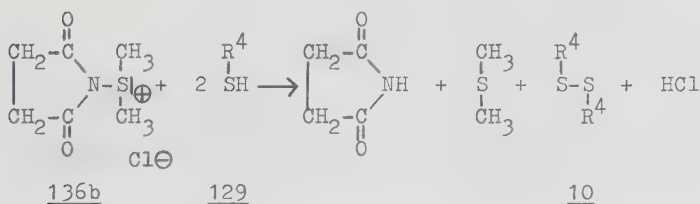
Der ionische Reaktionsweg über die Bildung von intermediären Aryloxo-sulfoniumsalzen (z. B. 212) konnte bei der Reaktion der Salze 211e-i ausgeschlossen werden ¹⁵⁸⁾.

Setzt man der Reaktionslösung aus 211i und 204 die Base Triäthylamin (C_2H_5)₃N zu, so sollte man über das Schwefelylid 213 die Verbindung 214 bekommen. Dies konnte jedoch nicht beobachtet werden.

158) E. Vilsmaier u. K.H. Dittrich, unveröffentlichte Versuche

3.2.4. Umsetzung der N-Imido-S.S-dialkyl-sulfonium-salze mit Mercaptanen

Setzt man das N-Succinimido-S.S-dimethyl-sulfonium-chlorid (136b) mit Mercaptanen 129 bei 0° in CH_2Cl_2 um, so erhält man die von den Mercaptanen abgeleiteten Disulfide 10.



Entsprechend der Reaktionsgleichung wird ein molares Verhältnis von 136b zu Mercaptan 129 wie 1 : 2 benötigt.

Zur Reindarstellung wurden die Disulfide 10 am Kugelrohr destilliert.

3.2.4.1. Strukturbeweise für die dargestellten Disulfide

Die Disulfide 10 wurden durch die Schmelzpunkte und die H-NMR-Spektren identifiziert.

Tabelle IV zeigt die H-NMR-Werte der aus 136b und Mercaptanen 129 dargestellten Disulfide 10.

Tabelle IV

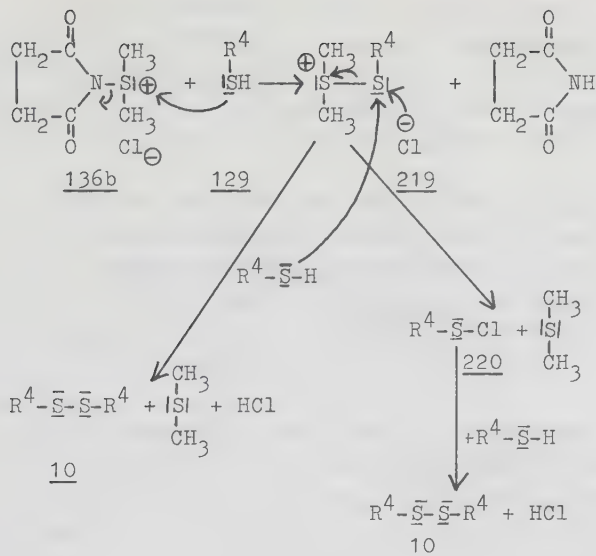
<u>10</u>	R^4	H-NMR-Spektren τ -Werte ⁺)
a	C_2H_5-	8,75 t ($\underline{CH}_3-CH_2$), 7,38 qua ($CH_3-\underline{CH}_2$)
b	$(CH_3)_2CH-$	8,75 d ($\underline{CH}_3-CH$), 7,15 hep ($(CH_3)_2\underline{CH}$)
c	$(CH_3)_3C-$	8,75 s ($\underline{CH}_3$)
d	C_6H_5-	2,5-3,0 m ($C_6\underline{H}_5$)

+) $CDCl_3$ als Lösungsmittel, TMS als innerer Standard

3.2.4.2. Mechanismus der Umsetzung von N-Imido-S.S-dialkyl-sulfoniumsalzen mit Mercaptanen

Auf Grund der H-NMR-Spektren kann eindeutig das Entstehen von unsymmetrischen Alkyl-methyl-disulfiden ausgeschlossen werden.

Folgender Mechanismus erklärt die Bildung der von den Mercaptanen 129 abgeleiteten, symmetrischen Disulfide 10.



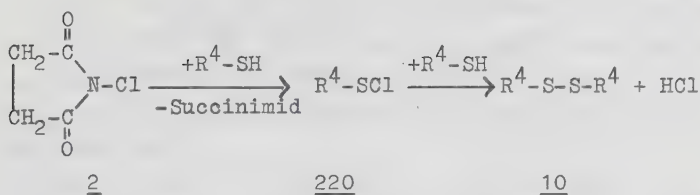
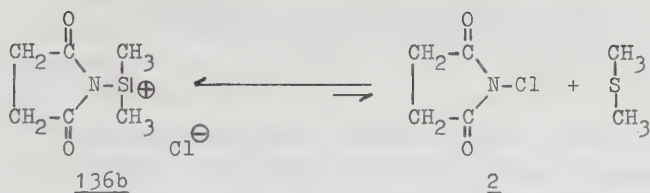
Das Mercaptan 129 greift primär analog dem H_2O und den Alkoholen nucleophil am positiv geladenen Schwefelatom von 136b an, unter Verdrängung des Succinimid-Restes. Das gebildete Thiosulfoniumsalz 219, das nur bei Abwesenheit eines Nucleophils stabil ist, könnte entweder durch ein weiteres Molekül Mercaptan oder durch das $\text{Cl}^\ominus$ am ungeladenen Schwefelatom angegriffen werden. Die symmetrischen Disulfide 10 entstehen dann entweder direkt oder über die Sulfenylchloride 220, von denen bekannt ist, daß sie sofort mit Mercaptanen zu den Disulfiden 10 reagieren.

Der zu unsymmetrischen Disulfiden führende Angriff der Nucleophile am zum Sulfoniumschwefel α -ständigen Kohlenstoffatom, konnte u.a. durch Untersuchungen an einem Thiosulfoniumbromid-Zwischenprodukt ausgeschlossen werden ^{159,160}).

Analoge Mechanismen wurden für die Reaktion von Sulfoniamsalzen bzw. sulfoniumartigen Zwischenverbindungen mit Mercaptanen, welche ebenfalls unter Bildung der symmetrischen Disulfide ablaufen, aufgestellt ¹⁶⁰⁻¹⁶⁴).

Es ist bekannt, daß N-Brom- bzw. N-Chlorsuccinimid (2) die Mercaptane ¹²⁹ ebenfalls zu den Disulfiden ¹⁰ oxydiert ¹⁶⁵).

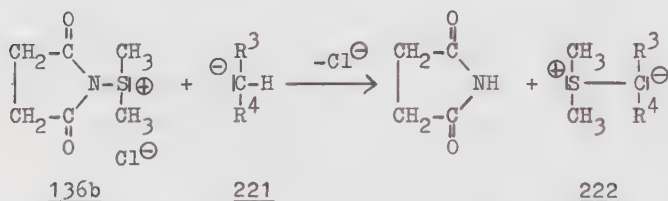
-
- 159) G.E. Wilson Jr. u. M.G. Huang, J. org. Chemistry 35, 3002 (1970)
- 160) G.E. Wilson Jr. u. C.J. Strong, J. org. Chemistry 37, 2376 (1972)
- 161) T.J. Wallace, J. Amer. chem. Soc. 86, 2018 (1964)
- 162) T.J. Wallace u. J.J. Mahon, J. Amer. chem. Soc. 86, 4099 (1964); J. org. Chemistry 30, 1502 (1965)
- 163) J.B. Jones u. D.C. Wigfield, Canad. J. Chem. 44, 2517 (1966)
- 164) W.W. Epstein u. F.W. Sweat, Chem. Reviews 67, 247 (1967)
- 165) H. Ende, D.B.P. 804572; C.A. 46, 529 (1952)



Ein Gleichgewicht zwischen 136b und den Ausgangsverbindungen Dimethylsulfid und N-Chlorsuccinimid (2), wie es in 3.1.5.4. diskutiert wurde, könnte ebenfalls als Alternative das Entstehen der Disulfide 10 beschreiben. Eine Unterscheidung zwischen den Reaktionswegen ist nicht möglich.

3.2.5. Umsetzung der N-Imido-S.S-dialkyl-sulfoniumsalze mit Carbanionen

Die Reaktion von Naphtholen mit dem N-Succinimido-S.S-dimethyl-sulfoniumchlorid (136b) zu Dimethylhydroxynaphthyl-sulfoniumsalzen ließ vermuten, daß auch Carbanionen 221 unter nucleophiler Verdrängung des Succinimid-Restes mit dem Imido-sulfoniumsalz 136b reagieren müßten. Um die Succinimid-Bildung zu begünstigen, müßte am nucleophilen Zentrum von 221 noch ein Wasserstoffatom sitzen.



Die Reaktion sollte zu den Verbindungen 222 mit Ylid-Struktur führen.

3.2.5.1. Alkalisalze von C-H aciden Verbindungen als Nucleophile

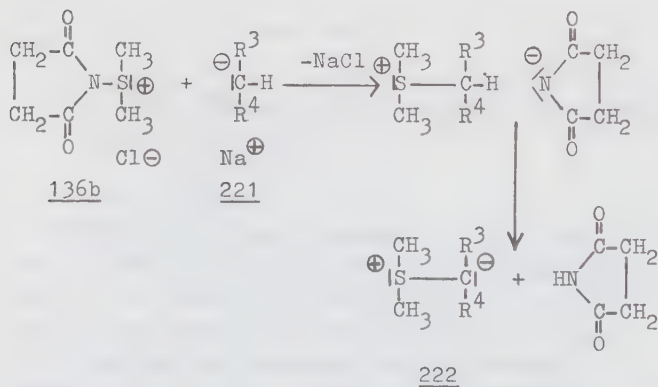
Zu dem in CH_2Cl_2 bei 0° dargestellten N-Succinimido-S.S-dimethyl-sulfoniumchlorid (136b) gibt man die äquimolare Menge vom Na^+ Salz der C-H aciden Verbindung 221. Die Reaktionszeit dauert in der Regel mehrere Stunden. Das entstandene Schwefelylid 222 kann durch Extraktion mit warmem CCl_4 analysenrein erhalten werden.

Die $\text{S}^+(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe im Ylid ist im H-NMR-Spektrum (7,1-7,2 τ) erwartungsgemäß stärker als die der Sulfoniumsalze (ca 6,6 τ) und schwächer als eine einfache S- CH_3 -Gruppe (ca 7,8 τ) abgeschirmt.

3.2.5.1.2. Mechanismus der Schwefelylidbildung

Bei den Chloro-dimethylsulfonium-hexachloro-antimonaten ⁷²⁾ und dem hier beschriebenen N-Imido-S,S-dimethyl-sulfoniumsalz läuft die Reaktion nur auf Zusatz von Basen bzw. durch Einsetzen der Na^+ -Derivate der C-H aciden Verbindungen bis zu den Schwefelyliden.

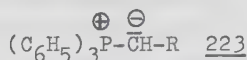
Für den Ablauf der Reaktion ist die Bildung des resonanz-stabilisierten Schwefelylids 222 entscheidend; ähnlich der Bildung des resonanz-stabilisierten Natriumacetessigesters bei der Claisenschen Esterkondensation.



Ähnliche Darstellungen von Schwefelyliden 222 über die Reaktion von Oxosulfonium-Zwischenstufen (Sulfoxide in Gegenwart von Carbodiimiden u. Säuren, Acetanhydrid, P_4O_{10} und HCl --- siehe 2.1.2.1.) mit C-H aciden Verbindungen sind in der Literatur beschrieben (166-168).

3.2.5.2. Resonanz-stabilisierte Alkylidentriphenylphosphorane als Nucleophile

Als weitere Vertreter von Carbanionen wurden Phosphorane verwendet und ihr Verhalten gegenüber N-Succinimido-S.S-dimethyl-sulfoniumchlorid (136b) untersucht. Äquimolare Mengen eines resonanz-stabilisierten Alkylidentriphenylphosphorans 223 reagieren bei 0° in CH_2Cl_2 mit 136b innerhalb kurzer Zeit.



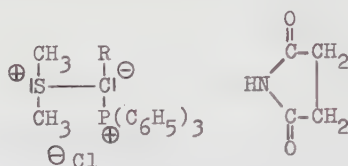
Analog können auch andere N-Succinimido-S.S-dialkyl-sulfoniumchloride 142 mit 223 zur Reaktion gebracht werden. Dazu stellt man die in CH_2Cl_2 leicht löslichen Salze 142 bei -25° her (siehe 3.1.4.2.) und gibt sofort die Phosphorane 223 hinzu (siehe 3.2.6.3.1.2.).

166) R. Gompper u. H. Euehner, Chem. Ber. 99, 527 (1966)

167) A. Hochrainer u. F. Wesseley, Mh. Chem. 97, 1, 823 (1966)

168) H. Nozaki, Z. Morita u. K. Kondô, Tetrahedron Letters 1966, 2913

Die Reaktionsprodukte bestehen nach IR-Spektren, H-NMR-Spektren und Analysen aus 1 : 1 Addukten von 224 und Succinimid (193).



224 + 193

Die Zusammensetzung der Addukte bleibt beim Umfällen aus CH_2Cl_2 /Äther bzw. beim Auswaschen mit Tetrahydrofuran, in dem 193 im Gegensatz zu 224 leicht löslich wäre, konstant. Bei Verwendung von Cyanomethylen-triphenylphosphoran (223, $\text{R} = -\text{C}\equiv\text{N}$) erhält man kein Addukt aus 224 ($\text{R} = -\text{C}\equiv\text{N}$) und 193. Nach dem Waschen des Rohproduktes mit Tetrahydrofuran liegt reines Triphenylphosphonium-(cyano-dimethylsulfonio-methylid)-chlorid (224, $\text{R} = -\text{C}\equiv\text{N}$) vor.

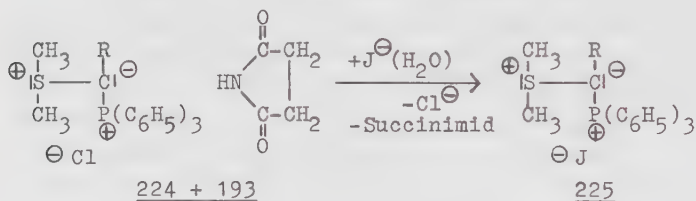
3.2.5.2.1. Mechanismus der Umsetzung von Imido-sulfoniumsalzen mit resonanz-stabilisierten Alkylidentriphenylphosphoranen

Der Mechanismus der Umsetzung vom Imido-sulfoniumsalz 136b mit den Phosphoranen 223 dürfte zu dem in 3.2.5.1.2. beschriebenen Mechanismus der Schwefelylidbildung analog ablaufen.

Durch Versetzen mit Wasser bricht die H-Brückenbindung zusammen und die reinen Verbindungen 224 lassen sich isolieren.

3.2.5.2.2. Trennung der Addukte aus Triphenylphosphonium-dialkylsulfonio-methylidchlorid und Succinimid

Eine Trennung der Addukte aus 224 und 193 gelingt durch Lösen in Wasser und Versetzen mit einer Kaliumjodid-Lösung. Dabei fällt das dem Chlorid 224 entsprechende schwerlösliche Jodid 225 aus. Das Succinimid 193 bleibt dabei in Lösung.



3.2.5.2.3. Strukturbeweise für die dargestellten Triphenylphosphonium-dimethylsulfonio-methylid-halogenide

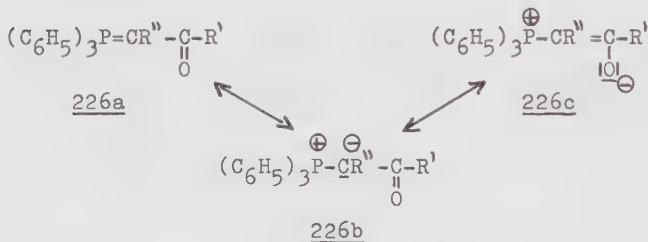
Die Struktur der Verbindungen 224 bzw. 224 + 193 und 225 konnte durch H-NMR-Spektren, IR-Spektren und durch Analysen bewiesen werden.

Tabelle VI zeigt die H-NMR-Werte der aus 136b und Phosphoranen 223 zugänglichen Verbindungen 224 und 225 bzw. der Addukte 224 + 193.

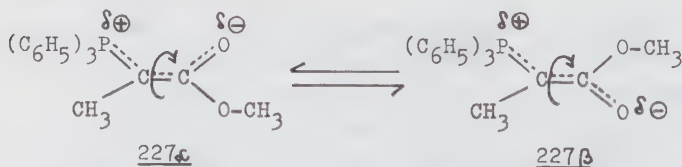
Eine Kopplung der $\oplus S(\underline{CH}_3)_2$ Protonen mit ^{31}P ist in den Verbindungen mit $\oplus P-\underline{O}-\ominus S(\underline{CH}_3)_2$ Struktur nicht erkennbar.

Im H-NMR-Spektrum der Addukte 224 + 193 ist das Signal bei $\tau = 7,4$ s dem Succinimid zuzuordnen. Die Flächen unter den Peaks von $\oplus S(\underline{CH}_3)_2$ und Succinimid verhalten sich wie 6 : 4. Dies zeigt in Übereinstimmung mit der Analyse, daß 1 : 1 Addukte vorliegen.

Verbindungen vom Typ $(C_6H_5)_3P-\overset{\oplus}{C}R''-\overset{\ominus}{C}O-R'$ 226 können das freie Elektronenpaar am α -Kohlenstoffatom über die mesomeren Formen 226a, 226b und 226c stabilisieren.

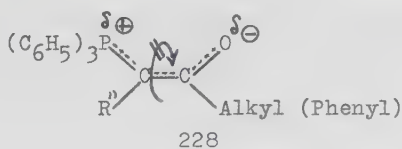


In 227 $\equiv$ 226 ($R' = -O-CH_3$; $R'' = CH_3$) besitzt die Form 226c so starkes Gewicht, daß die behinderte Rotation um die $CR-CO$ Bindung H-NMR-spektroskopisch sichtbar wird.



Die $-O-\underline{CH}_3$ Protonen von 227 erscheinen unterhalb des Koaleszenzpunktes ($T_c = 50^\circ$ in $CDCl_3$ als Lösungsmittel ¹⁶⁹); $T_c = 68^\circ$ in $CDCl_3$ als Lösungsmittel mit Zusatz von basischem Al_2O_3 ¹⁷⁰) durch die unterschiedliche Umgebung der Methylgruppen in den beiden Rotameren 227 α und 227 β aufgespalten.

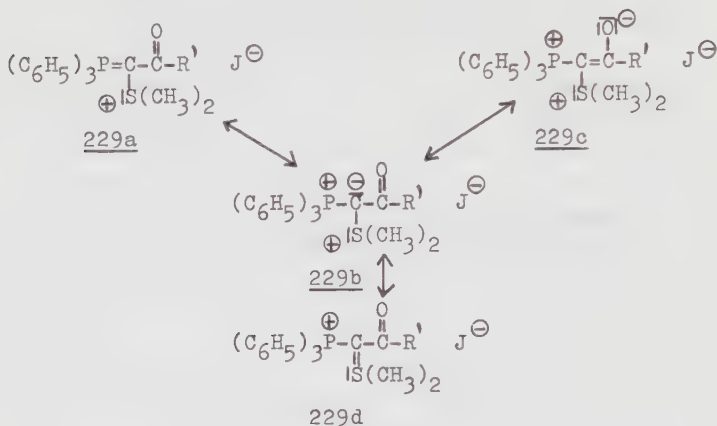
In $228 \rightleftharpoons 226$ ($R' = \text{Alkyl oder Phenyl}$) ist die $CR \equiv CO$ Doppelbindung bzw. die Coulombsche Wechselwirkung zwischen $P^{\delta+}$ und $O^{\delta-}$ ¹⁷¹) so stark ausgeprägt, daß eine Rotation um die $CR \equiv CO$ Achse nicht mehr möglich ist und sich die energetisch günstigere cis-Form ausbildet.



Für die Alkylgruppe in 228 ist im untersuchten Temperaturbereich zwischen -60 und $+180^\circ$ kein Koaleszenzpunkt beobachtet worden ¹⁷⁰).

-
- 169) H.J. Bestmann, G. Joachim, I. Lengyel, J.F.M. Oth, R. Merenyi u. H. Weitkamp, Tetrahedron Letters 1966, 3355
 170) H.I. Zeligler, J.P. Snyder u. H.J. Bestmann, Tetrahedron Letters 1969, 2199
 171) A.J. Speziale u. K.W. Ratts, J. Amer. chem. Soc. 85, 2790 (1963)

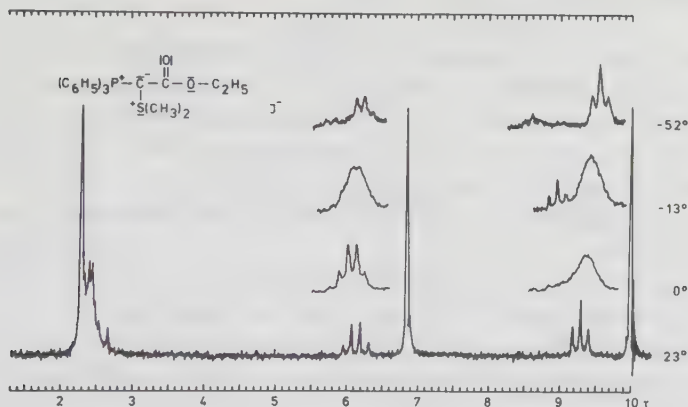
Durch die Einführung eines $\oplus\text{S}(\text{CH}_3)_2$ -Substituenten für R'' in 226 sollte eine zusätzliche Delokalisation der negativen Ladung in 226 ($\text{R}'' = \oplus\text{S}(\text{CH}_3)_2 \ominus \text{J}$) $\equiv$ 229 erfolgen.



Damit müßte das Gewicht der mesomeren Grenzform 229c an der Gesamtstruktur 229 im Vergleich zur mesomeren Grenzform 226c an der Gesamtstruktur 226 schwächer werden und folglich die Behinderung der Rotation abnehmen. Im H-NMR-Spektrum müßte sich dies durch einen bei tieferen Temperaturen liegenden Koaleszenzpunkt für die -O-Alkyl-Gruppe der Verbindungen 229 ($\text{R}' = -\text{O-Alkyl}$) gegenüber der -O-Alkyl-Gruppe der Verbindungen 226 ($\text{R}'' = \text{H, Alkyl}$; $\text{R}' = -\text{O-Alkyl}$) bemerkbar machen.

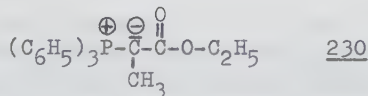
Bei der Verbindung 229 ($\text{R}' = -\text{O-C}_2\text{H}_5$) $\equiv$ 225a sind bei Zimmertemperatur noch keine Rotameren beobachtbar. Kühlt man jedoch ab, so koaleszieren die $\text{CO-O-CH}_2\text{-CH}_3$ Protonen bei 0° und die $\text{CO-O-CH}_2\text{-CH}_3$ Protonen bei -13° .

Abbildung 5 zeigt den Vorgang für die Verbindung 225a (CDCl_3 als Lösungsmittel)



Bei -52° erscheinen die $\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ Protonen der beiden Rotameren von 225a bei $\tau = 8,6$ t und $\tau = 9,55$ t und die $\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ Protonen bei $\tau = 5,77$ qua und $\tau = 6,19$.

Die vergleichbare Verbindung 230 zeigt bei Zimmertemperatur bereits die Aufspaltung in die beiden Rotameren und beim Erwärmen gleiches Koaleszenzverhalten ¹⁷²⁾.



Bei Zimmertemperatur erscheinen die $\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ Protonen von 230 bei $\tau = 8,35$ t und $\tau = 9,52$ t und die $\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ Protonen bei $\tau = 5,87$ qua und $\tau = 6,2$ qua.

¹⁷²⁾ H.J. Bestmann u. Mitarbeiter, unveröffentlichte Versuche

Es wurde nun untersucht, ob nicht auch bei der Verbindung 229 ($R' = CH_3$) $\rightleftharpoons$ 225b eine Koaleszenz, verbunden mit dem Auftreten von Rotameren, im H-NMR-Spektrum sichtbar wird.

Dazu wurde die Verbindung 229 ($R' = CH_3$) $\rightleftharpoons$ 225b im Temperaturbereich -51° bis $+60^\circ$ H-NMR-spektroskopisch untersucht ($CDCl_3$ als Lösungsmittel). Bei 52° begann jedoch die Zersetzung der Verbindung (Thermolyse der Salze 224 + 193 siehe 3.2.5.2.4.). Eine Koaleszenz konnte nicht beobachtet werden.

Da die Jodide im allgemeinen zersetzlicher als die Chloride sind ¹⁷³⁾, wurde die Untersuchung an dem Addukt 224b + 193 erneut durchgeführt (CD_3CN als Lösungsmittel; Temperaturbereich -39 bis $+63^\circ$). Auch hier blieb das Signal der $CO-CH_3$ Protonen im betrachteten Temperaturbereich ein Singulett.

Der Koaleszenzpunkt der Ylide 226 ($R' = \text{Alkyl bzw. Aryl}$) liegt demnach bei so hohen Temperaturen, daß selbst die Einführung einer $S(CH_3)_2^+$ -Gruppe (-I und -M Effekt) für R'' diesen nicht in den durch die gebräuchlichen Lösungsmittel erreichbaren und durch die Zersetzung der Verbindungen bedingten Temperaturbereich zu rücken vermag.

Tabelle VII zeigt die charakteristischen $C=O$ Valenzschwingungen und asym. $[C \equiv C \cdots O]^{\ominus}$ bzw. $[C \equiv C \cdots N]^{\ominus}$ Valenzschwingungen der aus 136b und Phosphoranen 223 zugänglichen Verbindungen 224 und 225 bzw. der Addukte 224 + 193.

173) E. Vilsmaier, Dissertation
Universität Erlangen-Nürnberg (1967)

Tabelle VII

Reaktions- produkt	R	IR-Werte ^{+) cm⁻¹ der Systeme}		
		$[C \equiv C \equiv O]^{\ominus}$ u. $[C \equiv C \equiv N]^{\ominus}$	C=O	
Addukt <u>224a + 193</u> <u>225a</u>	$C_2H_5-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$	1656	1695	1764
		1647		
Addukt <u>224b + 193</u> <u>225b</u>	$CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$	1587	1698	1764
		1585		
Addukt <u>224c + 193</u> <u>225c</u>	$C_6H_5-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$	1548	1695	1764
		1565		
<u>224d</u>	$C \equiv N-$	2151		

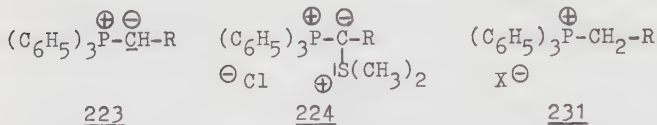
+) Als KBr-Pressling aufgenommen

Im IR-Spektrum sind die Banden bei 1695 und 1764 cm⁻¹ den C=O Valenzschwingungen des Succinimids zuzuordnen (Vergleichsspektrum siehe Abb. 1, S. 68).

Der mesomere und induktive Ladungsabzug durch die $\oplus S(CH_3)_2$ -Gruppe in den Verbindungen 224 und 225 läßt einen Einfluß auf die $[C \equiv C \equiv O]^{\ominus}$ bzw. $[C \equiv C \equiv N]^{\ominus}$ Valenzschwingungen erwarten. Gegenüber den Ausgangsalkylidentriphenylphosphoranen 223 sollte eine Verschiebung zu höheren Frequenzen und gegenüber der $\nu C=O$ bzw. $\nu C \equiv N$ der entsprechenden Phosphoniumsalze eine zu niedrigeren Frequenzen eintreten.

Dies konnte tatsächlich beobachtet werden.
(Tabelle X in 3.2.5.2.5. gibt eine Übersicht über verschiedene C=O, C≡N, $[\text{C}\equiv\text{C}\equiv\text{O}]^{\ominus}$ und $[\text{C}\equiv\text{C}\equiv\text{N}]^{\ominus}$ Valenzschwingungen)

Die Verbindungen 224 und 225 nehmen somit eine Zwischenstellung zwischen den reinen Phosphoranen 223 und den entsprechenden Phosphoniumsalzen 231 ein.

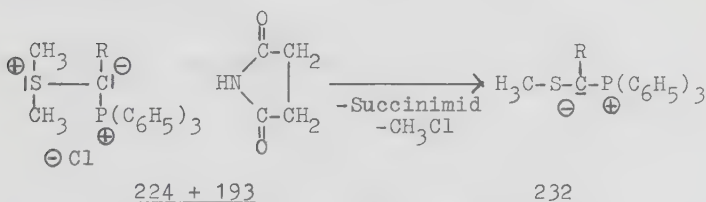


Die sym. Valenzschwingungsbanden des Systems $[\text{C}\equiv\text{C}\equiv\text{O}]^{\ominus}$ erscheinen in den Verbindungen 224 und 225 zwischen 1240 und 1300 cm^{-1} und verdecken damit teilweise die um 1300 cm^{-1} kommenden C-H Deformationsschwingungen der $\text{S}^{\oplus}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe. Die C-H Valenzschwingungen der $\text{S}^{\oplus}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe sind wegen des stark elektronenziehenden Effekts des positiven Schwefelatoms zu höheren Frequenzen verschoben (dies läßt sich auch bei den Aminosulfoniumsalzen in 3.2.6.1.1. beobachten).

Wegen der verstärkten Delokalisation der negativen Ladung am α -Kohlenstoffatom sind die Triphenylphosphonium-dimethylsulfonio-methyld-halogenide 224 und 225 nicht mehr zu einer Reaktion mit Aldehyden bzw. Ketonen befähigt. Weder eine Reaktion als Phosphoran noch als Sulfuran tritt mit dem stark reaktiven p-Nitrobenzaldehyd in siedendem Äther ein.

3.2.5.2.4. Thermolyse der Addukte aus Triphenylphosphonium-dimethylsulfonio-methylidchloriden und Succinimid

Beim 24-stündigen Kochen der 1 : 1 Addukte 224 + 193 in absolutem Tetrahydrofuran bzw. von 224d in absolutem Dioxan tritt Zersetzung ein, und man erhält nach dem folgenden Schema die Triphenyl-1-methylmercapto-alkylydenphosphorane 232.



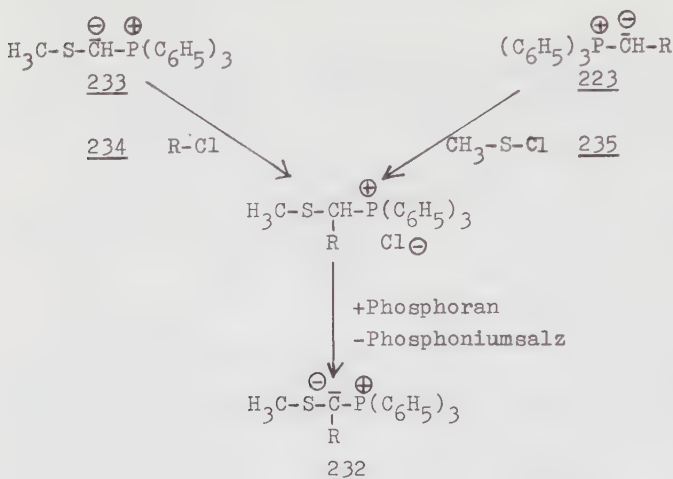
Das Reaktionsprodukt wird mit Äther versetzt und durch Auswaschen mit Wasser von noch vorhandenem Succinimid befreit.

Diese Reaktion gestattet somit ohne Zwischenisolierung von 224 bzw. 225 in einem Eintopfverfahren, ausgehend von äquimolaren Mengen Dimethylsulfid (26), N-Chlorsuccinimid (2) und stabilisierten Phosphoranen 223, Triphenyl-1-methylmercapto-alkylydenphosphorane 232 herzustellen.

Die Verbindungen 232 könnten auch nach bereits bekannten Verfahren aus den Phosphoranen 233 und Säurechloriden 234 ¹⁷⁴⁾ oder aus den Phosphoranen

174) E. Zbiral u. E. Werner, Mh. Chem. 97, 1797 (1966)

223 und Methansulphenylchlorid (235) 175, 176) hergestellt werden.

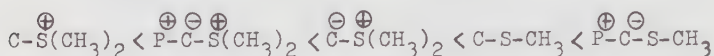


Hierbei tritt jedoch eine Um-Ylidierung auf, wodurch die Hälfte des eingesetzten Phosphorans 233 bzw. 223 für das Endprodukt 232 verloren geht. (Für die mit anderen Resten R dargestellten Verbindungen 232 174) ergeben sich damit nur effektive Ausbeuten von ca 30%)

175) T. Mukaiyama, S. Fukuyama u. T. Kumamoto, Tetrahedron Letters 1968, 3787

176) H. Saikachi u. S. Nakamura, Yakugaku Zasshi 88, 715 (1968); C.A. 69, 106824m (1968) 88, 1039 (1968); C.A. 70, 11435s (1969)

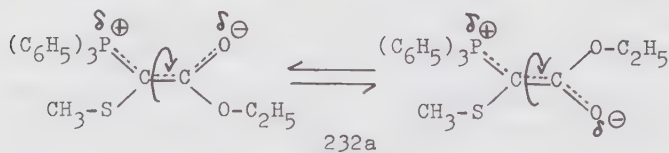
Die $\text{P}^{\oplus}\text{C}^{\ominus}\text{-S-CH}_3$ Gruppe ($\tau = 8,2-8,3$) ist in den Verbindungen 232 durch die negative Ladung am Kohlenstoffatom noch stärker abgeschirmt als in einer reinen S-CH_3 -Gruppe ($\tau = 7,8$). Es ergibt sich folgende Reihe steigender Abschirmung der S-CH_3 Protonen:



(Eine Übersicht über die gefundenen H-NMR-Werte für $\text{CH}_3\text{-S}$ Protonen im Zusammenhang mit bekannten Werten gibt die Tabelle XII in 3.2.6.1.1.)

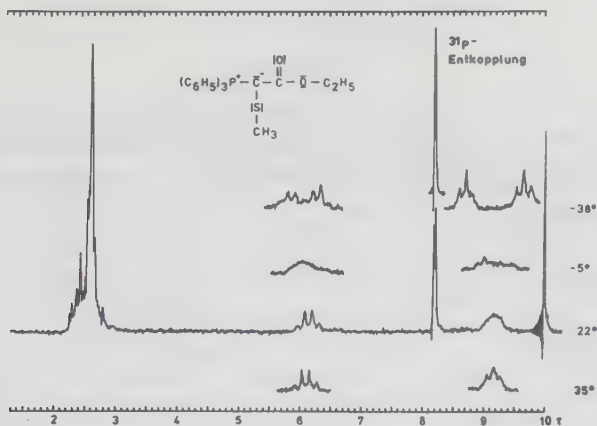
Für die Verbindungen 232a-d ist das Signal der $\text{P}^{\oplus}\text{C}^{\ominus}\text{-S-CH}_3$ Protonen zu einem Dublett aufgespalten (Kopplungskonstante 1,6 Hz). Die Aufspaltung konnte durch ^{31}P -Entkopplung eindeutig als $^{31}\text{P} - ^1\text{H}$ -Kopplung identifiziert werden. Das nach der Entkopplung erhaltene Singulett für die S-CH_3 Protonen ist in der Abbildung 6 für Verbindung 232a eingezeichnet.

Im H-NMR-Spektrum von 232a kann man ebenso wie bei der entsprechenden Sulfoniumverbindung 225a eine behinderte Rotation um die P-C-CO Bindung beobachten.



Der Koaleszenzpunkt der $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$ Protonen liegt bei 22° , der der $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$ Protonen bei -5° . Gegenüber der Verbindung 230 S. 133, machen diese Werte deutlich, daß die S-CH_3 -Gruppe im Vergleich zur CH_3 -Gruppe elektronenziehend wirkt.

Abbildung 6 zeigt das H-NMR-Spektrum der Verbindung 232a bei verschiedenen Temperaturen (CDCl_3 als Lösungsmittel)



Durch die Bildung von Rotameren erscheinen die $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$ Protonen unterhalb 22° bei $\tau = 9,7$ t und $8,8$ t und die $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$ Protonen unterhalb -5° bei $\tau = 6,39$ qua und $5,9$ qua. Über 22° kann man nur die gemittelten Signale beobachten.

Bei der Verbindung 232b konnte man im Temperaturbereich -27 bis $+77^\circ$ (CD_3CN als Lösungsmittel) ebenso wie bei der Verbindung 224b keine Aufspaltung der $\text{CH}_3\text{-CO}$ Protonen beobachten. Es dürfte auch hier nur die cis Verbindung als energetisch günstigste Form vorliegen.

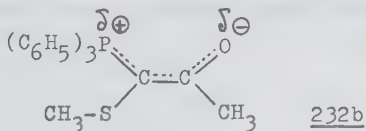


Tabelle IX zeigt die charakteristischen, asym. Valenzschwingungen der durch Thermolyse der Addukte 224 + 193 dargestellten Verbindungen 232.

Tabelle IX

<u>232</u>	R	IR-Werte ^{+) cm⁻¹ der Systeme}	
		$[C \equiv C \equiv O]^\ominus$ u.	$[C \equiv C \equiv N]^\ominus$
a	$C_2H_5-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$	1625	
b	$CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$	1520	
c	$C_6H_5-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$	1473	
d	$N \equiv C-$	2137	

+) Als KBr-Pressling aufgenommen

Neben den asym. Valenzschwingungen der Systeme $[C \equiv C \equiv O]^\ominus$ und $[C \equiv C \equiv N]^\ominus$ sind die bei niedrigerer Frequenz (1320-1350 cm⁻¹) kommenden sym. Valenzschwingungen und die etwa im gleichen Bereich liegenden S-CH₃ Deformationsschwingungen charakteristisch.

Tabelle X gibt eine Zusammenfassung der C=O, C≡N, $[C \equiv C \equiv O]^\ominus$ und $[C \equiv C \equiv N]^\ominus$ Banden im IR von verschiedenen Phosphoranen 237 und Phosphoniumsalzen 236.

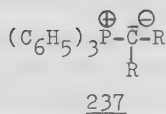
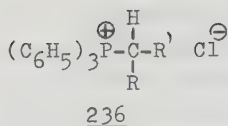


Tabelle X

R' \ R	R	<u>225</u>	<u>232</u>	<u>223</u>
		<u>236</u> R=H	<u>237</u> R=S(CH ₃) ₂ J [⊖]	<u>237</u> R=S-CH ₃
a	C ₂ H ₅ -O-C(=O)	1725 ¹⁷¹⁾ (CHCl ₃)	1647	1625
b	CH ₃ -C(=O)	1689 ¹⁷⁷⁾	1585	1520
c	C ₆ H ₅ -C(=O)	1645 ¹⁷⁷⁾	1565	1473
d	N≡C-	2262 ¹⁷⁸⁾ (ohne Angabe)	2151	2137
				2128 ¹⁸⁰⁾

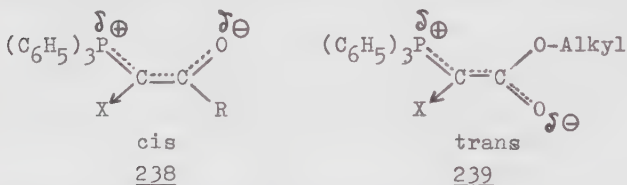
Aufnahme der Spektren in KBr, wenn nicht anders angegeben.

-
- 177) F. Ramirez u. S. Dershowitz, J. org. Chemistry 22, 41 (1957)
- 178) S. Trippett u. D. Walker, J. chem. Soc. 1959, 3874
- 179) Da kein IR-Wert (in KBr) für 223 (R = C₂H₅-O-CO) gefunden wurde, ist hier der Wert für 223 (R = CH₃-O-CO) angegeben.
H.J. Bestmann u. J.P. Snyder, J. Amer. chem. Soc. 89, 3936 (1967)
- 180) S. Pfohl, Dissertation
Universität Erlangen-Nürnberg (1969)

Die Einführung von $R = S-CH_3$ in die Phosphorane $223=237$ ($R = H$) hat keinen einheitlichen Einfluß auf die Lage der asym. Valenzschwingungssysteme $[C \equiv C \rightarrow O]^{\ominus}$ und $[C \equiv C \rightarrow N]^{\ominus}$. Während bei den Keto-phosphoranen 232b u. c eine Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen erfolgt, erhöhen sich die Frequenzen für die Verbindungen 232a u. d.

Ähnliche Verhältnisse wurden von A.J. Speziale u. K.W. Ratts¹⁷¹⁾ bei der Einführung elektronenziehender Substituenten $R = \text{Halogen}$ in die Verbindung 237 gefunden.

Die unterschiedlichen Eigenschaften von Keto-phosphoranen 238 gegenüber Alkoxy-carbonyl-methylenphosphoranen 239 sollen demnach auf der Bildung von unterschiedlichen Isomeren beruhen.



Während für die Keto-phosphorane 238 die cis-Form bewiesen ist^{171, 181-184)}, nehmen die Autoren für die Alkoxy-carbonyl-methylenphosphorane 239 ($X = \text{Halogen}$) in Lösung hauptsächlich die trans-Form wegen ihres größeren Dipolmoments an. Coulombsche Wechselwirkungen und der elektronenziehende Effekt von X sollen dann für die beobachteten Verschiebungen der $[C \equiv C \rightarrow O]^{\ominus}$ Valenzschwingungsfrequenz maßgebend sein.

181) F.S. Stephens, J. chem. Soc. 1965, 5640, 5658

182) A.J. Speziale u. K.W. Ratts, J. Amer. chem. Soc. 87, 5603 (1965)

183) F. Ramirez, O.P. Madan u. C.P. Smith, Tetrahedron 22, 567 (1966)

184) H.I. Zeliger, J.P. Snyder u. H.J. Bestmann, Tetrahedron Letters 1970, 3313

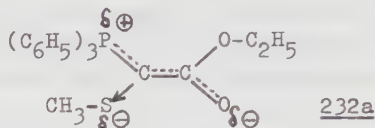
Diese Erklärung kann auch auf den festen Zustand übertragen werden. Röntgenstrukturanalysen beweisen bei den Ketophosphoranen 238 auch im kristallinen Zustand die cis-Form ^{181,182}). Bei den Alkoxycarbonyl-methylenphosphoranen 239 findet man in Lösung eine Abhängigkeit des thermodynamischen cis-trans Gleichgewichts vom sterischen Effekt des Substituenten X ¹⁷⁰). Mit der Größe von X steigt auch der trans-Anteil, der bereits bei $(C_6H_5)_3P^{\oplus}-C^{\ominus}(C_2H_5)-CO-O-CH_3$ 50% beträgt. Somit ist es wahrscheinlich, daß auch bei 232a die trans-Form günstiger ist und ins Kristallgitter eingebaut wird. Die Coulombschen und Van der Waals-Kräfte im Kristallgitter dürften zusätzlich die trans Form mit dem größeren Dipolmoment bevorzugen.

Daß die S-CH₃-Gruppe ähnlich den Halogenen einen überwiegenden Elektronenzug in den Verbindungen 232 besitzt, konnte H-NMR-spektroskopisch durch die tiefere Lage des Koaleszenzpunktes bei der Verbindung 232a≡239 (X = S-CH₃; Alkyl = C₂H₅) gegenüber der Verbindung 230≡239 (X = CH₃; Alkyl = C₂H₅) nachgewiesen werden (siehe 3.2.5.2.5. S. 140/141)

Bei der Verbindung 232d wo keine intramolekularen Coulombschen Wechselwirkungen möglich sind, zeigt sich der elektronenziehende Effekt der S-CH₃-Gruppe in der Verschiebung der $[C\equiv C\equiv N]$ Bande im IR-Spektrum gegenüber der Verbindung 223a zu höheren Frequenzen.

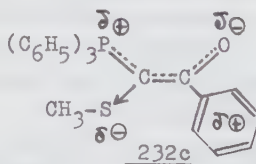
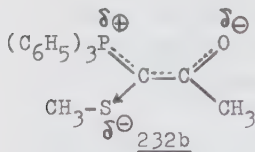
Die $[C\equiv C\equiv O]$ Valenzschwingungsbande der Verbindung 232a wird durch den elektronenziehenden Effekt von S-CH₃ und durch die Coulombsche Abstoßung von $S^{\ominus}$ und $O^{\ominus}$ gegenüber 223a ebenfalls zu höheren Frequenzen verschoben.

Die Verschiebung (2 cm^{-1}) ist jedoch nur sehr klein, da sich die Effekte auf das relativ starre $[\text{O}=\text{C}=\text{C}]$ System nur wenig auswirken.

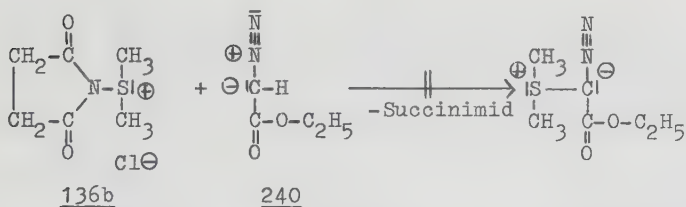


Bei den Keto-phosphoranen 232b u. c entscheidet die Verstärkung der Coulomb-Kräfte zwischen $\text{P}^{\delta+}$ und $\text{O}^{\delta-}$ durch den Substituenten $\text{S}-\text{CH}_3$ gegenüber dem Substituenten H in 223b u. c über die Verschiebung der $[\text{C}=\text{C}=\text{O}]$ Valenzschwingungsbanden zu niedrigeren Frequenzen.

Die $\text{S}-\text{CH}_3$ -Gruppe bewirkt durch ihren elektronenziehenden Effekt in der Verbindung 232b eine Erhöhung der pos. Ladung am $\text{P}^{\delta+}$. Diese induziert am $\text{O}^{\delta-}$ eine gleichwertige negative Ladung, was dann zu der beobachteten Bandenverschiebung führt. Bei der Verbindung 232c tritt gegenüber 232b zusätzlich ein durch die $\text{S}^{\delta-}$ Ladung induzierter mesomerer Druck des Aromaten auf die $\text{C}=\text{O}$ Bindung auf. Die Verschiebung der $[\text{C}=\text{C}=\text{O}]$ Valenzschwingungsbande ist deshalb wesentlich größer.



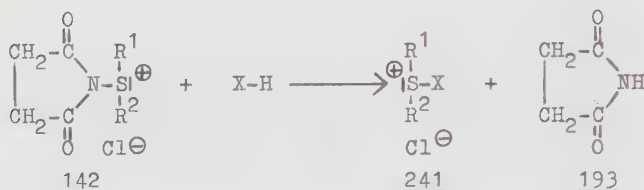
Mit dem Diazoessigsäureäthylester (240) konnte eine zu den Phosphoranen analoge Reaktion nicht erreicht werden.



Selbst bei 24-stündiger Einwirkung von Diazoessigsäureäthylester (240) auf 136b trat keine Umsetzung auf.

3.2.6. Umsetzung der N-Imido-S.S-dialkyl-sulfoniumsalze mit Aminen und Amiden

Die bisherigen nucleophilen Substitutionen am positiven Schwefelatom der N-Imido-S.S-dialkyl-sulfoniumsalze 142 lassen sich auch als Säure-Basen Gleichgewichte auffassen.



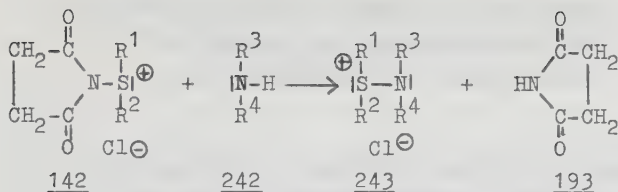
Nach dem Konzept von Lewis stellen die Sulfoniumsalze 142 und 241 die Lewis-Säuren und das Nucleophil X-H (X = O-H, O-Alkyl, O-Aryl, S-R, $\ominus \text{CR}^1 \text{R}^2$) bzw. Succinimid 193 die Lewis-Basen dar.

Man kann verallgemeinern, daß eine Verbindung X-H, welche stärker basisch als Succinimid ist, dieses aus den N-Imido-S.S-dialkyl-sulfoniumsalzen verdrängt. Bei annähernd gleicher Basizität von X-H und Succinimid können sterische Effekte die Gleichgewichtslage beeinflussen.

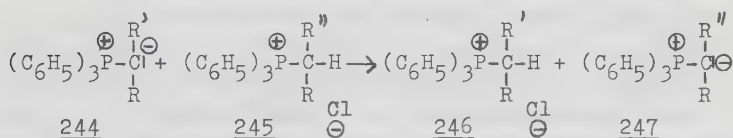
Auf der Suche nach weiteren Verbindungen X-H, welche stärker basisch als Succinimid sind, stößt man zwangsläufig auf Amine und Amide.

Die Reaktion von N-Imido-S.S-dialkyl-sulfoniumsalzen 142 mit Aminen bzw. Amiden 242 wäre der Umylidierung in der Phosphororganischen Chemie vergleichbar ¹⁸⁵⁾.

¹⁸⁵⁾ H.J. Bestmann, Chem. Ber. 95, 58 (1962)



Umylidierung:



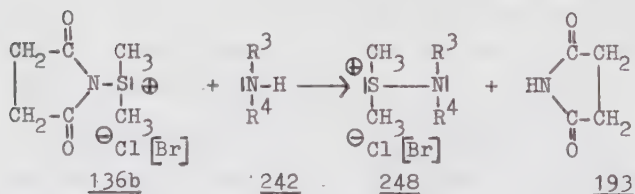
Dabei verdrängt die stärkere Base 244 die schwächere 247 aus ihrem Salz 245. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von dem Basizitätsunterschied zwischen 244 und 247 stark abhängig. Je größer der Unterschied, um so schneller verläuft die Bildung von 247. Dies sollte auch für die Umsetzung der Verbindungen 142 mit Aminen und Amiden 242 gültig sein, bei der Amino- bzw. Amido-sulfoniumsalze 243 entstehen sollten.

3.2.6.1. Reaktion der N-Succinimido-S.S.-dimethyl-
sulfoniumsalze mit prim. Aminen, sek.
Aminen, Diaminen und Säureamiden

Das Chlorid bzw. Bromid 136b wird in CH_2Cl_2 bei 0° aus N-Chlor- bzw. N-Bromsuccinimid (2) und Dimethylsulfid (26) hergestellt. Nach Zugabe der äquimolaren Menge von Amin bzw. Amid 242 bei 0° zu 136b tritt mehr oder minder rasch Reaktion ein, erkennbar an der Auflösung des Niederschlags von 136b.

Während die Amine augenblicklich reagieren, benötigen die Säureamide bis zu 24 Stunden zur vollständigen Reaktion. Dies steht im Einklang mit dem erwarteten Einfluß der Basizität der Aminoverbindungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit (siehe 3.2.6.).

Die Trennung von Amino-sulfoniumsalz 248 und Succinimid (193) erfolgt mit Tetrahydrofuran, in dem 248 unlöslich, 193 dagegen löslich ist. So erhält man analysenreine Amino- bzw. Amido-sulfoniumsalze 248.

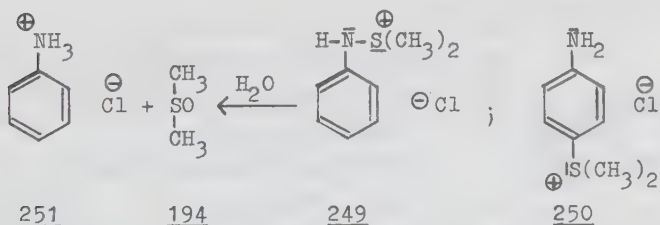


Es findet wieder eine nucleophile Substitution am positiven Schwefelatom statt.

3.2.6.1.1. Strukturbeweise für die dargestellten N-Amido- bzw. N-Amino-S.S-dimethyl-sulfoniumsalze

Die Strukturaufklärung der dargestellten N-Amido- bzw. N-Amino-S.S-dimethyl-sulfoniumsalze 248 erfolgte durch H-NMR-Spektren, IR-Spektren und durch Analysen.

Bei der Umsetzung von 136b mit aromatischen Aminen 242 mußte untersucht werden, ob das Amin an der NH_2 -Gruppe substituiert wird, oder ob analog der Umsetzung mit Naphtholen eine Substitution am aromatischen Kern stattfindet, unter Ausbildung einer C-S Bindung. Die beiden isomeren Verbindungen 249 und 250 wären als Reaktionsprodukte der Umsetzung von 136b mit Anilin denkbar.



Das Entstehen von 249 konnte außer durch spektroskopische Daten auch eindeutig durch Hydrolyse der Verbindungen 249 zu Anilinhydrochlorid (251) und Dimethylsulfoxid (194) bewiesen werden. Bei der Verbindung 250 würde keine hydrolytische Spaltung der C-S Bindung eintreten.

Tabelle XI zeigt die H-NMR-Werte der aus 136b und Amiden bzw. Aminen 242 dargestellten Amido- bzw. Amino-sulfoniumsalze 248.

Tabelle XI/1

248

H-NMR-Spektren τ -Werte

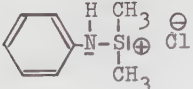
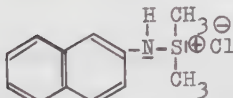
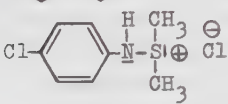
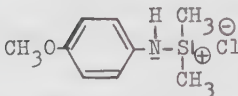
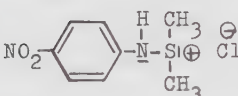
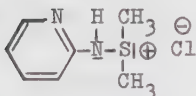
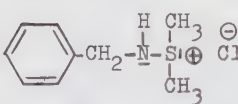
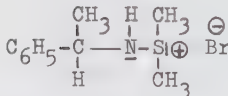
a		6,5 s ($^{\oplus}\text{S}(\text{CH}_3)_2$), 2,85 m (C_6H_5), -0,2 s ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}$) (CDCl_3 als Lösungsmittel)
b		6,72 s ($^{\oplus}\text{S}(\text{CH}_3)_2$), 1,75-2,9 m (C_{10}H_7) (CD_3OD als Lösungsmittel)
c		6,75 s ($^{\oplus}\text{S}(\text{CH}_3)_2$), 2,77 AAB $\bar{\text{B}}$ -System (C_6H_4) ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ als Lösungsmittel)
d		6,83 s ($^{\oplus}\text{S}(\text{CH}_3)_2$), 6,27 s (O-CH_3), 3,03 AAB $\bar{\text{B}}$ -System (C_6H_4) (CD_3OD als Lösungsmittel)
e		6,73 s ($^{\oplus}\text{S}(\text{CH}_3)_2$), 2,27 AAB $\bar{\text{B}}$ -System (C_6H_4) (CD_3OD als Lösungsmittel)
f		6,6 s ($^{\oplus}\text{S}(\text{CH}_3)_2$), 1,6-3,5 m (C_5NH_4) (CDCl_3 als Lösungsmittel)
g		6,92 s ($^{\oplus}\text{S}(\text{CH}_3)_2$), 5,81 A $_2$ X-System ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2$), 2,73 m (C_6H_5), 2,26 t ($\text{CH}_2\text{-NH}$) ($\text{d}_6\text{-(CD}_3)_2\text{SO}$ als Lösungsmittel)
h		8,38 d ($\text{CH}_3\text{-C-H}$), 6,67 u. 6,94 2s ($^{\oplus}\text{S}(\text{CH}_3)_2$), CH_3 -Gruppen dia- stereotop), 5,45-5,9 A $_3$ MX-System ($\text{CH}_3\text{-CH-NH}$), 2,35-2,7 m (C_6H_5), 2,03 d (CH-NH , $J = 6\text{Hz}$) (CDCl_3 als Lösungsmittel)

Tabelle XI/2

248	H-NMR-Spektren τ -Werte
i $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \quad \ominus \\ \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{-N}-\text{Si}^+\text{Br} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	8,7 t ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N}$), 6,5 s $(\oplus\text{S}(\text{CH}_3)_2)$, 6,6 qua ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N}$) (CDCl_3 als Lösungsmittel)
k $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \ominus \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-N}-\text{Si}^+\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	7,2 s ($\text{CH}_3\text{-N}$), 6,9 s $(\oplus\text{S}(\text{CH}_3)_2)$, 5,65 s ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-N}$), 2,6 m in Form eines Singulett (C_6H_5), (CD_3OD als Lösungsmittel)
l $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \ominus \\ \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C-N-Si}^+\text{Cl} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	8,7 t ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 6,56 s $(\oplus\text{S}(\text{CH}_3)_2)$, 5,81 qua ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$) Lit. 29) ($d_6\text{-(CD}_3)_2\text{SO}$ als Lösungsmittel)
m $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \ominus \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{-C-N-Si}^+\text{Cl} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	7,78 s ($\text{CH}_3\text{-CO}$), 6,63 s $(\oplus\text{S}(\text{CH}_3)_2)$ Lit. 26) ($d_6\text{-(CD}_3)_2\text{SO}$ als Lösungsmittel)
n $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \ominus \\ \quad \\ \text{H}_2\text{N-C-N-Si}^+\text{Cl} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	6,8 s $(\oplus\text{S}(\text{CH}_3)_2)$, 5,3 s ($\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2\text{-}$) ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ als Lösungsmittel)

Die Verbindungen 248a-n mußten wegen ihrer unterschiedlichen Löslichkeiten, in verschiedenen Lösungsmitteln H-NMR-spektroskopisch vermessen werden. Dadurch ist ein genauer Vergleich der Signallagen untereinander schlecht möglich.

Abbildung 7 A zeigt das für aromatische Amino-sulfoniumsalze charakteristische H-NMR-Spektrum der Verbindung 248a

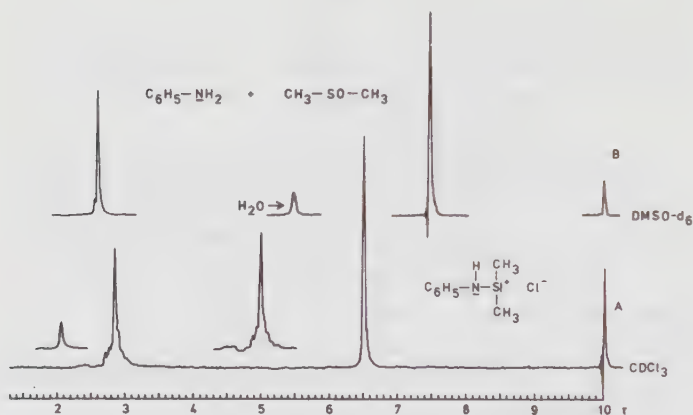
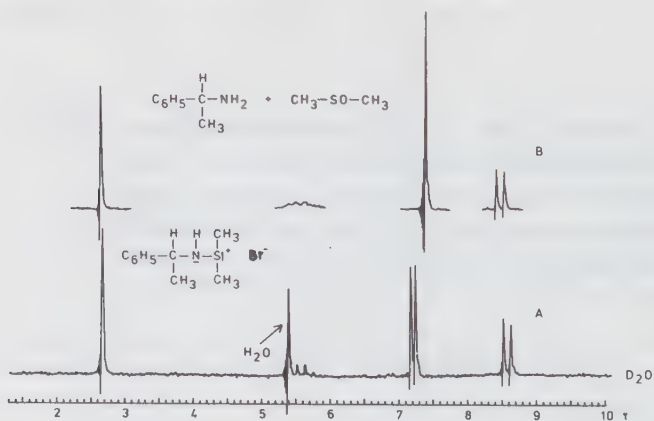


Abbildung 8 A zeigt das für aliphatische Amino-sulfoniumsalze charakteristische H-NMR-Spektrum der Verbindung 248h

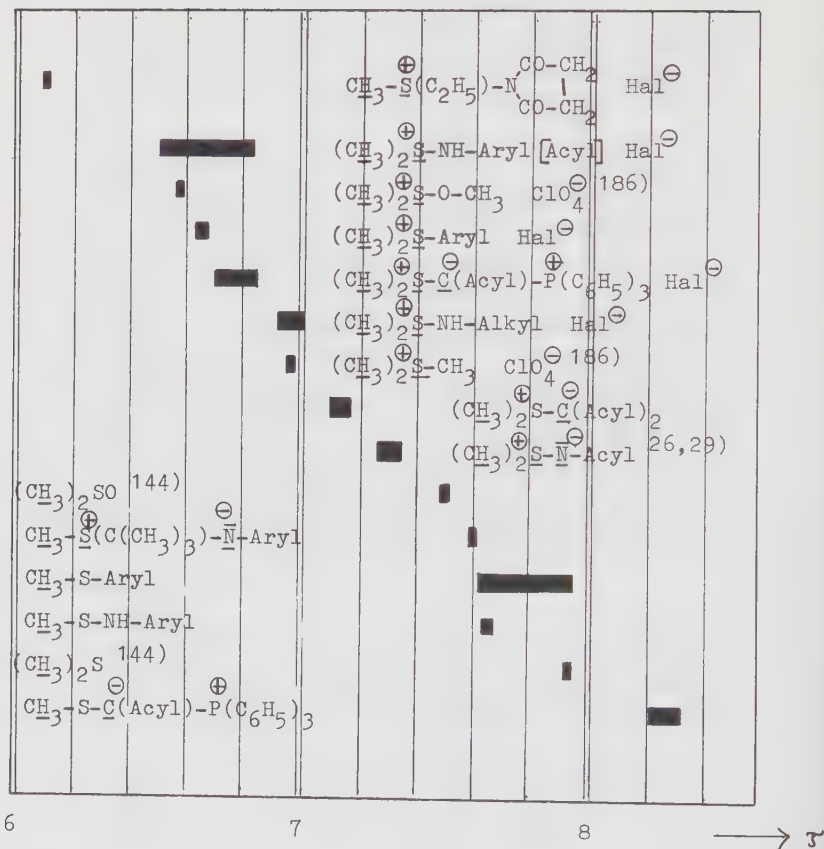


Das NH-Signal ist in den Verbindungen 248 nicht immer sichtbar. Es wandert (bedingt durch Säurespuren) und erscheint meist als breites Singulett. Eine Ausnahme bilden die in CDCl_3 aufgenommene Verbindung 248h und die in $\text{d}_6\text{-(CD}_3)_2\text{SO}$ gemessene Verbindung 248g. Dort erkennt man (Tabelle XI/1) die Kopplung des NH Protons mit den benachbarten C-H Protonen über den Stickstoff hinweg ($J = 6\text{Hz}$).

Die Signale der $\text{-NH-S}^+(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe liegen zwischen 6,5 und 7,0 τ . Gegenüber den N-Imido-S.S-dialkylsulfoniumsalzen ($\tau = 6,0$) tritt beim Übergang zu arom. Amino- und Amido-sulfoniumsalzen ($\tau = 6,5\text{-}6,8$; Lit. H-NMR-Werte ^{26,29}) und weiter zu den aliph. Amino-sulfoniumsalzen ($\tau = 6,8\text{-}7,0$; Lit. H-NMR-Werte ⁷¹) jeweils die zu erwartende Verschiebung zu höherem Feld ein. Eine Ausnahme bildet die Verbindung 248i wo die $\text{S}^+(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe bei $\tau = 6,5$ erscheint. Die tiefe Lage der einen diastereotopen CH_3 -Gruppe von 248h bei $\tau = 6,67$ kann durch einen Anisotropieeffekt bedingt sein.

Eine Übersicht über die gefundenen H-NMR-Werte für CH_3 -S Protonen im Zusammenhang mit bekannten Werten gibt die Tabelle XII.

Tabelle XII



186) N.L. Leonard u. C.R. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 84, 3701 (1962)
 (Als Lösungsmittel für die H-NMR-Messung
 diene Trifluoressigsäure)

Die Tabelle XII läßt, durch die chemische Verschiebung der $S-CH_3$ Protonen am positiv geladenen bzw. ungeladenen Schwefelatom, den induktiven und mesomeren Einfluß der Substituenten am Schwefel erkennen. Eine genaue Abschätzung ist wegen der Aufnahme der Signale in verschiedenen Lösungsmitteln aber nicht möglich.

Trotzdem läßt sich aussagen, daß die N-Imido-S,S-dialkyl-sulfoniumsalze mit Abstand die stärksten Elektrophile der betrachteten Sulfoniumverbindungen sind.

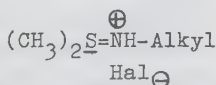
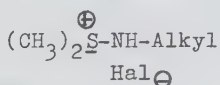
Interessant ist weiter, daß die aliphatischen Amino-sulfoniumsalze 248 etwa die gleiche chemische Verschiebung wie das Trimethylsulfonium-perchlorat haben.

Es muß folglich gelten:



Die $-NH-Alkyl$ -Gruppe in den aliphat. Amino-sulfoniumsalzen besitzt somit einen, wenn auch geringfügig stärkeren $+M$ als $-I$ Effekt.

Der $+M$ Effekt kann jedoch nur über eine $d_{\pi} - p_{\pi}$ Bindung zwischen Stickstoffatom und positivem Schwefelatom ausgeübt werden.



Eine behinderte Rotation um die $S \equiv N$ Bindung konnte jedoch bei den Verbindungen 248a-n H-NMR-spektroskopisch nicht festgestellt werden.

Bis -90° zeigten sich bei 248k außer einer allgemeinen Linienverbreiterung keine Anzeichen für eine Nichtäquivalenz der $S-CH_3$ Gruppen, welche

eine behinderte Rotation um die S—N Bindung hervorrufen würde.

Dies steht in Übereinstimmung mit in der Literatur beschriebenen Befunden ^{109,115}) (siehe dazu auch 2.2. S. 41).

Die zum Strukturbeweis der Verbindungen 248a-n notwendige Hydrolyse wurde H-NMR-spektroskopisch verfolgt.

Die Verbindungen 248a-f und 248l-n konnten durch Zugabe von etwas D₂O und kurzes Erwärmen hydrolysiert werden. Im H-NMR-Spektrum verschwand das Signal der $\oplus\text{S}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe und es entstand dafür das Signal des Dimethylsulfoxids. Nachträgliche Zugabe von etwas Dimethylsulfoxid lieferte ein scharfes Singulett.

Die Abbildung 7 S. 154, zeigt den Vorgang für das Amino-sulfoniumsalz 248a.

Die Verbindungen 248g-k ließen sich unter den obigen Bedingungen nicht hydrolysieren. Die Zugabe von D₂O führte nur zu einem H-D Austausch an der N-H Gruppe. Dadurch ging das A₂X-System der C₆H₅-NH-CH₂ Protonen in 248g in ein Singulett ((CD₃)₂SO als Lösungsmittel) und das A₃MX System des -NH-CH-CH₃ Protons in 248h in ein Quartett (CDCl₃ als Lösungsmittel) über.

Erst durch Zusatz von DCl/D₂O und leichtes Erwärmen wurden die aliphate Amino-sulfoniumsalze 248g-k zu Dimethylsulfoxid und Amin bzw.

Ammoniumsalz hydrolysiert.

Die Abbildung 8 S. 154, zeigt den Hydrolysevorgang für das Amino-sulfoniumsalz 248h.

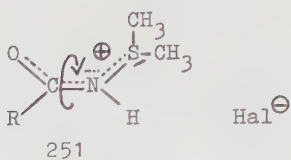
IR-Spektren von Amino-sulfoniumsalzen wurden bisher in der Literatur noch nicht beschrieben. Auch von den Amido-sulfoniumsalzen liegen noch recht dürftige IR-spektroskopische Daten vor. Bei den Verbindungen 248l u. m sind die in der Literatur beschriebenen Banden ^{29,26)} mit den hier gefundenen identisch.

Zur Strukturaufklärung der Verbindungen 248 mußten deshalb Vergleiche zu ähnlichen Verbindungsklassen gezogen werden.

Charakteristisch für alle Verbindungen 248a-h und 248l-n ist das Auftreten von $\overset{\oplus}{\text{N}}\text{-H}$ Valenzschwingungen (breit 2300-2857 cm^{-1}). Da auch bei den aliphatischen Amino-sulfoniumsalzen diese Banden auftreten, muß im Grundzustand der Verbindungen 248 ein gewisser $\text{S}=\overset{\oplus}{\text{N}}$ Doppelbindungscharakter angenommen werden. Im Einklang damit steht das Auftreten von einer bzw. mehreren $\text{N}=\overset{\oplus}{\text{S}}$ Valenzschwingungsbanden um 1000 cm^{-1} . Die gegenüber den Sulfimiden (N-Aryl-S,S-dialkyl-sulfimide $\text{VS}=\text{N} = 910\text{-}940 \text{ cm}^{-1}$ ⁶³⁾) kurzwelligere Lage beruht auf dem π -Elektronen ziehenden Effekt des positiv geladenen Stickstoffs. Damit erhöht sich der s-Anteil am Schwefelatom und dies führt zu einer Bindungsverstärkung.

Eine analoge Verstärkung findet man bei $\text{C}=\overset{\oplus}{\text{N}}$ gegenüber $\text{C}=\text{N}^-$.

Die Substituenten am Stickstoff der Verbindungen 248 wirken durch ihren induktiven und mesomeren Effekt auf die $\text{N}=\overset{\oplus}{\text{S}}$ Bindungsstärke und somit auf die Lage der Valenzschwingungsbande. Das Auftreten von mehreren solchen Banden bei den Amido-sulfoniumsalzen 248 ($\text{R}^3 = \text{H}$; $\text{R}^4 = -\text{CO-R}$) 251 kann durch langsame, behinderte Rotation um die $\text{C}=\text{N}$ Bindung erklärt werden.



Durch die in den Amino- bzw. Amido-sulfoniumsalzen 248 doch weitgehend am Schwefel lokalisierte positive Ladung, sollte die Erhöhung des s-Charakters am Kohlenstoffatom der S-CH₃-Gruppen zu einer Verschiebung der C-H Valenzschwingungen zu höheren Frequenzen führen. Dies konnte bei den in KBr aufgenommenen Spektren auch beobachtet werden (ν CH = 2941-2994 gegenüber normalerweise ν CH = 2850-2960). Ähnliches ist außer bei den Triphenylphosphonium-dimethylsulfonio-methylid-halogeniden 224 und 225 in 3.2.5.2.3. auch beim Dimethylsulfoxid und bei CH₃-Gruppen an stark elektronenziehenden Atomen (Halogen, N⁺) zu beobachten ¹⁸⁷⁾.

Die CH₃-Deformationsschwingungen der ⁺S(CH₃)₂⁻ Gruppe erscheinen zwischen 1269 und 1342 cm⁻¹.

Während die H-NMR-Spektren der Verbindungen 248 eine behinderte Rotation um die S=N Bindung, hervorgerufen durch eine d_π - p_π Überlappung nicht erkennen lassen, deuten die IR-Spektren auf eine nicht unwesentliche Beteiligung einer d_π - p_π Bindung an der Gesamtstruktur der Verbindungen 248 im kristallinen Zustand hin.

¹⁸⁷⁾ F. Ruff, Dissertation

Eötvös Universität Budapest (1965)

3.2.6.1.2. Strukturbeweise für die dargestellten Bis-N-Amino-S.S-dimethyl-sulfoniumsalze

Die Strukturaufklärung der nach folgender Reaktionsgleichung aus 136b und Diaminen 252 dargestellten Bis-N-Amino-S.S-dimethyl-sulfoniumsalze 253 erfolgte durch H-NMR-Spektren, IR-Spektren und durch Analysen.

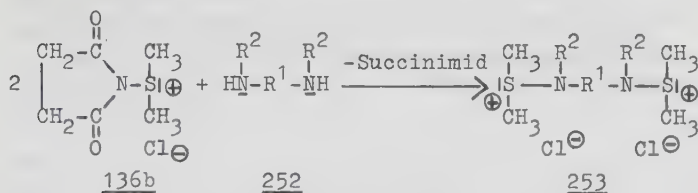
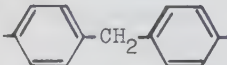


Tabelle XIII zeigt die H-NMR-Werte der aus 136b und Diaminen 252 dargestellten Bis-N-Amino-S.S-dimethyl-sulfoniumsalze 253

Tabelle XIII

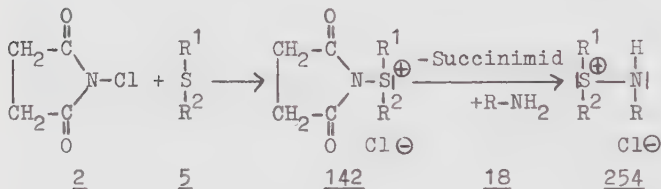
253	R ¹	R ²	H-NMR-Spektren τ -Werte ⁺⁾
a		H	6,65 s ($\text{S}^+(\text{CH}_3)_2$), 6,06 s ($-\text{CH}_2-$), 2,73 m (C_6H_4)
b	$-(\text{CH}_2)_2-$	$-\text{CH}_2-$	6,8 s ($\text{S}^+(\text{CH}_3)_2$), 6,55 s (CH_2-N)

⁺⁾ $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ als Lsm., TMS als innerer Standard

Die H-NMR- und IR-Daten stimmen im wesentlichen mit den in 3.2.6.1.1. beschriebenen charakteristischen Daten der Verbindungsklasse überein.

3.2.6.2. Reaktion der N-Succinimido-S.S-dialkyl-sulfoniumsalze (dialkyl $\neq$ dimethyl) mit primären Aminen

N-Succinimido-S.S-dialkyl-sulfoniumsalze 142, bei denen R^1 und R^2 nicht gleichzeitig Methylgruppen sind, lassen sich bei tiefen Temperaturen aus N-Chlorsuccinimid (2) und Thioäthern 5 in Lösung für kurze Zeit erhalten. Ihre Beständigkeit reicht aus, um mit zugesetzten Aminen 18 die Amino-sulfoniumsalze 254 zu bilden.



Um optimale Ausbeuten zu erzielen, erwies es sich als zweckmäßig, zu einer Mischung von Thioäther 5 und Amin 18 in CH_2Cl_2 bei -30° die äquimolaren Mengen einer gekühlten Lösung von N-Chlorsuccinimid (2) in CH_2Cl_2 zu geben. Nach einer Reaktionszeit von 1 Stunde bei -30° läßt man auftauen. Die Trennung von 254 und Succinimid erfolgt wieder mit Tetrahydrofuran.

3.2.6.2.1. Strukturbeweise für die dargestellten
N-Amino-S,S-dialkyl-sulfoniumsalze
(dialkyl $\neq$ dimethyl)

Die Struktur der Verbindungen 254 wurde wieder durch H-NMR-Spektren, IR-Spektren und durch Analysen bewiesen.

Ebenso wie bei den N-Amino-S,S-dimethyl-sulfoniumsalzen 248 führte auch bei den Verbindungen 254 die Hydrolyse zu den Sulfoxiden und Aminen bzw. Ammoniumsalzen.

Tabelle XIV zeigt die H-NMR-Werte der aus 142 und den Aminen 18 dargestellten N-Amino-S,S-dialkyl-sulfoniumsalze (dialkyl $\neq$ dimethyl).

Tabelle XIV/1

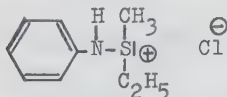
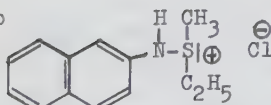
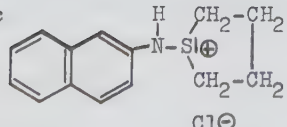
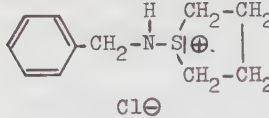
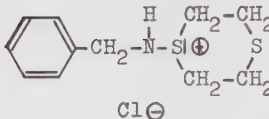
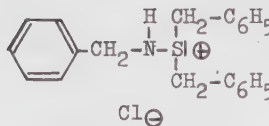
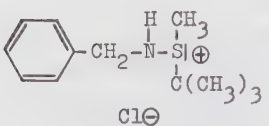
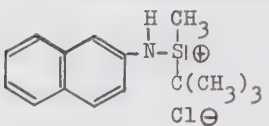
254	H-NMR-Spektren τ -Werte
a 	8,55 t ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 6,62 s (S-CH_3), 5,8-6,3 ABX₃-System ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$-, H-Atome diastereotop), 2,8-3,1 m (C_6H_5) (CDCl₃ als Lösungsmittel)
b 	8,5 t ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 6,67 s (S-CH_3), 5,92-6,45 ABX₃-System ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$-, H-Atome diastereotop), 2,15-2,9 m (C_{10}H_7) (CDCl₃/CD₃OD als Lösungsmittel)
c 	6,9-8,3 m ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 5,8-6,9 m ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1,9-2,8 m ($\text{C}_{10}\text{H}_7$) (CDCl₃/CD₃OD als Lösungsmittel)

Tabelle XIV/2

254

H-NMR-Spektren τ -Werte

d  Cl^-	6,95-8,3 m ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 6,0-6,95 m ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 5,76 s ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-NH}$) 2,35-2,8 m ($\text{C}_6\text{H}_5$) ($\text{CDCl}_3$ als Lösungsmittel)
e  Cl^-	6,7-7,15 m ($\text{CH}_2\text{-S-CH}_2$), 6,25-6,6 m ($\text{CH}_2\text{-S}^+\text{-CH}_2$), 5,68 s ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-NH}$), 2,6 m ($\text{C}_6\text{H}_5$) ($\text{CD}_3\text{OD}$ als Lösungsmittel)
f  Cl^-	5,68 s ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-NH}$), 4,6-5,1 AB-System ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-S}$), 2,62-3,46 m ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-NH}$), 2,0-2,62 m ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-S}$) ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ als Lösungsmittel)
g  Cl^-	8,58 s ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7,03 s (S-CH_3), 5,4-6,1 ABX-System ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-NH}$ H-Atome diastereo- top), 2,45-2,8 m (C_6H_5), 1,01 ABX-System ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-NH}$) ($\text{CDCl}_3$ als Lösungsmittel)
h  Cl^-	8,45 s ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6,78 s (S-CH_3), 5,4-6,0 breit, ohne Aufspaltung ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-NH}$), 2,1-2,9 m ($\text{C}_{10}\text{H}_7$) ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ als Lösungsmittel)

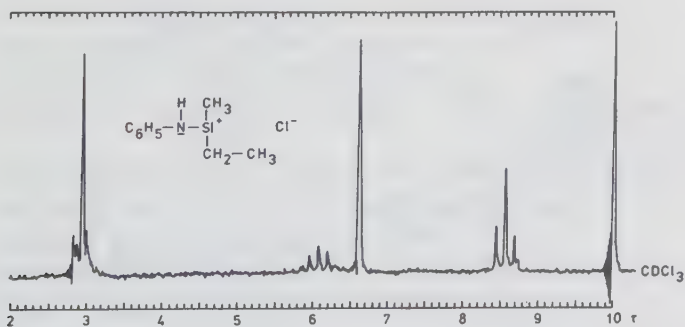
Die Lage der S-CH_3^+ Protonen der Verbindungen 254 im H-NMR-Spektrum ist im wesentlichen mit der der $\text{S(CH}_3)_2^+$ Protonen der Amino-sulfoniumsalze 248 identisch (siehe Tabelle XI S. 152/153).

Die Alkyl- $\text{CH}_2\text{-S}^+$ Protonen in den Verbindungen 254a-e erscheinen bei tieferem Feld als die entsprechenden $\text{CH}_3\text{-S}^+$ Protonen, wie allgemein Methylengruppen tiefer erscheinen als Methylgruppen.

Die Protonen der $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S}^+$ Gruppe, in den Verbindungen 254a u. b sind ebenso diastereotop wie die Protonen der $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-N}$ Gruppe in der Verbindung 254g, wobei die Diastereotopie auf der Chiralität des Schwefels beruht (zur Diastereotopie siehe 3.1.3.1. S. 58).

Die $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-S}^+$ Protonen in 254f sind chemisch nicht äquivalent und geben deshalb im H-NMR-Spektrum ein AB-System (zur chemischen Nichtäquivalenz solcher Protonen siehe 3.1.3.2. S. 63).

Abbildung 9 zeigt das H-NMR-Spektrum der Verbindung 254a

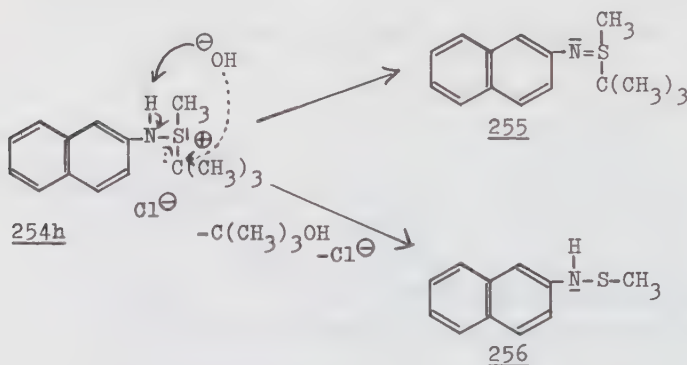


Die IR-Daten der Verbindungen 254 stimmen im wesentlichen mit den auf den Seiten 159/160 beschriebenen charakteristischen Daten der Verbindungsklasse überein.

Zum weiteren Strukturbeweis für die Verbindungen 254 sollte 254h in das Sulfimid übergeführt werden.

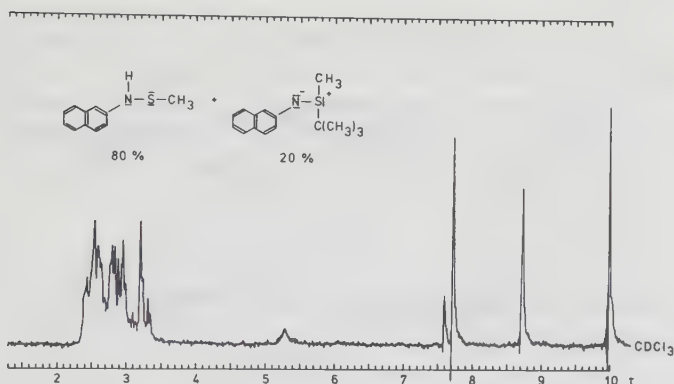
Die Lösung von 254h in CH_2Cl_2 wurde dazu nach einer Vorschrift von P. Claus ¹⁸⁸⁾ mit einer gekühlten Lösung von NaOH in H_2O ausgeschüttelt. Nach dem Rückextrahieren wurden die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und dann vom Lösungsmittel abgetrennt.

Das H-NMR-Spektrum der Reaktionsprodukte (Abb. 10) läßt jedoch erkennen, daß das Sulfimid 255 nur zu etwa 20% entstanden ist. Als unerwartetes Hauptprodukt trat das Methansulfensäure-N- β -naphthylamid 256 zu etwa 80% auf (das Verhältnis von 255 zu 256 wurde durch Integration entsprechender H-NMR-Signale ermittelt).



188) P. Claus, Universität Wien, pers. Mitteilung

Abbildung 10 zeigt das H-NMR-Spektrum der Verbindungen 255 und 256 im Rohprodukt (CDCl_3 als Lösungsmittel).



Für das Methansulfensäure-N- β -naphthylamid 256 ergeben sich folgende H-NMR-Werte:

$\tau = 7,75$ s ($\text{CH}_3\text{-S}$), $5,25$ s breit (N-H),
 $2,3\text{-}3,4$ m (C_{10}H_7) - CDCl_3 als Lösungsmittel

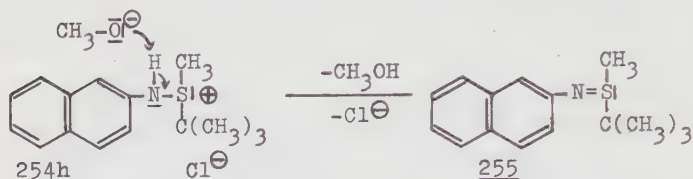
Für das N- β -Naphthyl-S-methyl, S-t-butyl-sulfimid 255 ergeben sich folgende H-NMR-Werte:

$\tau = 8,75$ s ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), $7,6$ s ($\text{CH}_3\text{-S}$),
 $2,3\text{-}3,4$ m (C_{10}H_7) - CDCl_3 als Lösungsmittel

Das Methansulfensäure-N- β -naphthylamid 256 konnte aus dem Rohprodukt mit Cyclohexan kristallin und analysenrein erhalten werden.

Die Struktur von 256 steht in Übereinstimmung mit dem H-NMR-Spektrum, dem Massenspektrum und der Analyse.

Führt man die Umsetzung vom Amino-sulfoniumsalz 254h statt mit wässriger NaOH mit Natriummethylat in abs. Methanol aus, so ist das Sulfimid 255 ohne Bildung vom Sulfenamid 256 zugänglich.

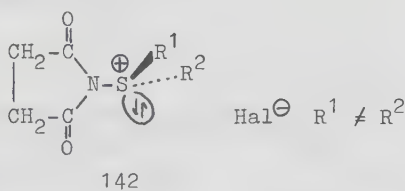


Die Struktur vom Sulfimid 255 wurde H-NMR-spektroskopisch bewiesen.

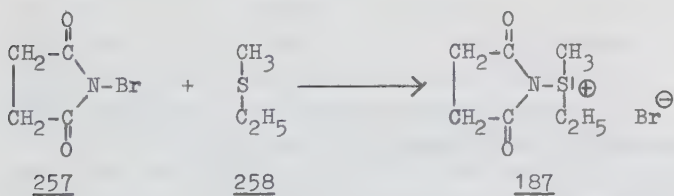
Aus den Kapiteln 3.2.6.1. und 3.2.6.2. ist ersichtlich, daß die Umsetzung von Aminen, Thioäthern und N-Chlorsuccinimid ein einfaches und allgemein anwendbares Verfahren ist, um Amino-sulfoniumsalze darzustellen.

3.2.6.3. Reaktion der N-Succinimido-S.S-dialkyl-
sulfoniumsalze ($R^1 \neq R^2$) mit einem
optisch aktiven Amin

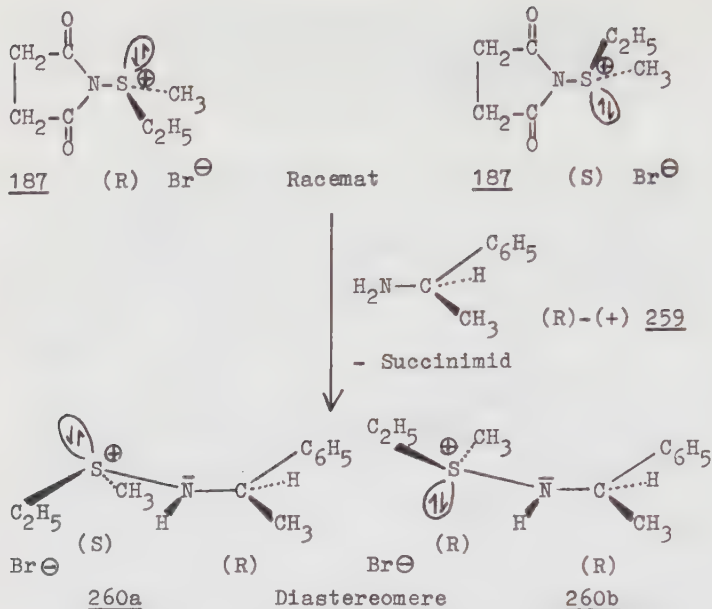
Die N-Succinimido-S.S-dialkyl-sulfoniumsalze 142
($R^1 \neq R^2$) haben wegen der vier verschiedenen Li-
ganden am positiven Schwefelatom ein asym. Zentrum
am Schwefelatom.



Die Verbindung 142 ($R^1 = C_2H_5$; $R^2 = CH_3$; $Hal^- = Br^-$)
187 erhält man kristallin als Racemat, wenn man
Methyläthylsulfid(258) bei -30° in CCl_4 vorlegt und
die äquivalente Menge N-Bromsuccinimid (257) in
 CH_2Cl_2 zutropft.



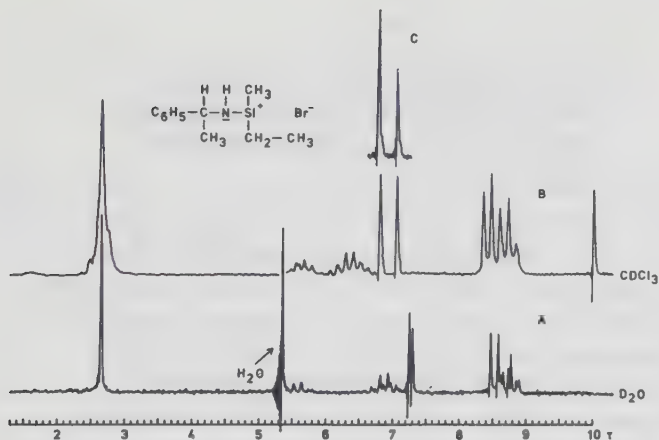
Setzt man 187 mit der äquivalenten Menge
(+) 1-Phenyläthylamin (259) in CH_2Cl_2/CCl_4 um, so
erhält man ein diastereomeres Produkt aus
260a und 260b.



Die Benennung der asym. Atome erfolgte nach dem System von Cahn, Ingold u. Prelog¹⁸⁹⁾.

-
- 189) R.S. Cahn u. C.K. Ingold, J. chem. Soc. 1951, 612
 R.S. Cahn, C.K. Ingold u. V. Prelog, Experientia 12, 81 (1956)
 R.S. Cahn, C.K. Ingold u. V. Prelog, Angew. Chem. 78, 413 (1966)

Abbildung 11 zeigt das H-NMR-Spektrum der diastereomeren Amino-sulfoniumsalze 260a und 260b in verschiedenen Lösungsmitteln (A und B) und nach dem Umkristallisieren aus Tetrahydrofuran (C).



Die Aufspaltung ist am besten bei der in D₂O gemessenen Probe zu erkennen.

$\tau = 8,6-8,8$ ABX₃-System ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{S}^+-\text{CH}_3$), 8,58 d ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CH}_3$), 7,3 und 7,35 2s (S^+-CH_3 , Aufspaltung durch die unterschiedliche Umgebung der beiden S-CH₃-Gruppen in den beiden Diastereomeren), 6,6-7,15 2ABX₃-Systeme ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{S}^+-\text{CH}_3$, die H-Atome sind diastereotop und bilden deshalb ein ABX₃-System; zusätzlich tritt eine Aufspaltung durch die unterschiedliche Umgebung der $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{S}^+-\text{CH}_3$ Gruppen in den beiden Diastereomeren ein --- daraus resultieren die beiden ABX₃-Systeme) 5,63 qua ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CH}_3$), 2,72 m (C_6H_5)

Vergleicht man die Höhe der $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S-CH}_3$ Signale ($\tau = 6,78$ und $7,05$ in CDCl_3 als Lösungsmittel) im Rohprodukt (Abb. 11 B) mit denen im umkristallisierten Produkt (aus Tetrahydrofuran) (Abb. 11 C), so erkennt man, daß ein Diastereomeres angereichert wurde.

3.2.6.3.1. Untersuchungen zur Stereochemie am
chiralen Schwefelatom in den N-Succin-
imido-S,S-dialkyl-sulfoniumsalzen
($\text{R}^1 \neq \text{R}^2$)

Versuche von P. Claus und Mitarbeitern¹⁹⁰⁾, die Enantiomeren von N-Aryl-S,S-dialkyl-sulfoniumsalzen ($\text{R}^1 \neq \text{R}^2$) durch fraktionierte Kristallisation über Diastereoisomere zu trennen, waren stets durch das leichte Racemisieren der Arylamino-sulfoniumsalze erschwert. Ein ähnliches Verhalten könnte bei den N-Succinimido-S,S-dialkyl-sulfoniumsalzen 142 ($\text{R}^1 \neq \text{R}^2$) auch auftreten. Da es als gesichert angesehen werden kann, daß die nucleophile Substitution an N-Sulfoniumverbindungen stereospezifisch abläuft¹⁹¹⁻¹⁹⁴⁾, sollte über folgende Reaktionsführung unter den Bedingungen einer kinetischen Racematspaltung eine eindeutige Aussage bezüglich der Racemisierung der Verbindungen ($\text{R}^1 \neq \text{R}^2$) möglich sein.

-
- 190) P. Claus, Universität Wien, pers. Mitteilung
191) D.R. Rayner, D.M. von Schriltz, J. Day u.
D.J. Cram, J. Amer. chem. Soc. 90, 2721 (1968)
192) D.J. Cram, J. Day, D.R. Rayner, D.M. von
Schriltz, D.J. Duchamp u. D.C. Garwood,
J. Amer. chem. Soc. 92, 7369 (1970)
193) T.R. Williams, A. Nudelman, R.E. Booms u.
D.J. Cram, J. Amer. chem. Soc. 94, 4684 (1972)
194) A. Nudelman u. D.J. Cram, J. Amer. chem. Soc.
90, 3869 (1968)

100% racemisches N-Imido-S.S-dialkyl-sulfoniumsalz (z.B. 187)

nucleophile Substitution
am positiv geladenen Schwefelatom durch 30% eines
optisch aktiven Amins
(z.B. Phenyläthylamin 259)

70% N-Imido-S.S-dialkyl-sulfoniumsalz (187) an einem Enantiomeren angereichert 30% Diastereomere (260a u. 260b), eines im Überschuß

mögliche, schnelle
Racemisierung

70% Racemat des N-Imido-S.S-dialkyl-sulfoniumsalzes (187)

nucleophile Substitution am
positiv geladenen Schwefelatom durch 70% einer
inaktiven Hilfssubstanz

70% eines inaktiven,
stabilen Produktes

70% eines stabilen
Produktes, an einem
Enantiomeren angereichert

Gibt man das optisch aktive Amin im Unterschuß zum Racemat des N-Succinimido-S.S-dialkyl-sulfoniumsalzes, so wird eines der Diastereomeren wegen der unterschiedlichen Aktivierungsenergien und folglich auch der unterschiedlichen Bildungsgeschwindigkeiten im Überschuß erhalten.

Die Abtrennung der Imido-sulfoniumsalze von dem diastereomeren Amino-sulfoniumsalz gelingt wegen der Instabilität bzw. Empfindlichkeit der ersteren nicht direkt. Die Imido-sulfoniumsalze müssen durch nucleophile Substitution am positiven Schwefelatom, mit einer inaktiven Hilfssubstanz, in stabile und von den Diastereomeren leicht abtrennbare Produkte überführt werden.

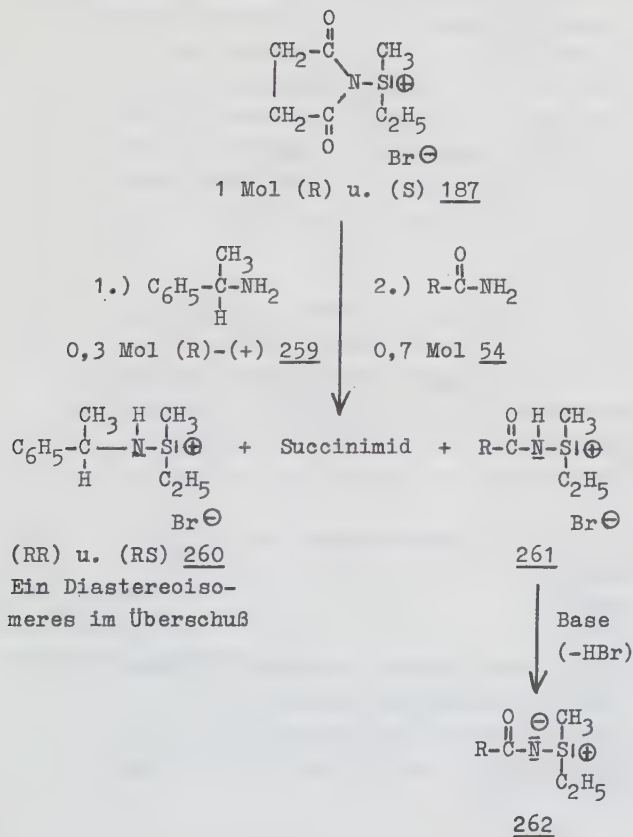
Findet man nach dem Abtrennen der Diastereomeren statt eines normalerweise aktiven Produktes ein Racemat, so trifft es zu, daß eine solche Racemisierung am chiralen Schwefelatom in den Imido-sulfoniumsalzen stattfindet.

Als optisch aktive Hilfssubstanz wurde bei allen Versuchen (R)-(+)-1-Phenyläthylamin (259)

$[\alpha]_D = +39^\circ$ verwendet.

3.2.6.3.1.1. Umsetzung des N-Succinimido-S-methyl,
S-äthyl-sulfoniumbromids mit Säure-
amiden unter den Bedingungen einer
kinetischen Racematspaltung

Die Reaktion sollte nach folgendem Schema durchge-
führt werden:



Das N-Succinimido-S-methyl, S-äthyl-sulfoniumbromid (187) wurde in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ (Mengenverhältnis 1 : 1) bei -40° aus N-Bromsuccinimid und $\text{CH}_3\text{-S-C}_2\text{H}_5$ hergestellt. Hintereinander wurden dann auf 1 Mol von 187 0,3 Mol (R)-(+)-1-Phenyläthylamin (259) und 0,7 Mol Acetamid (54, $\text{R} = \text{CH}_3$) bzw. Äthylurethan (54, $\text{R} = \text{O-C}_2\text{H}_5$) zugegeben.

Die Trennung der diastereoisomeren Amino-sulfoniumsalze 260 vom Amido-sulfoniumsalz 261 sollte dann mit Triäthylamin erfolgen. Während Amido-sulfoniumsalze mit Triäthylamin leicht die entsprechenden Sulfimide liefern ^{26,29}) (z.B. 262) konnte gezeigt werden, daß aliph. Amino-sulfoniumsalze bei Anwesenheit von Triäthylamin beständig sind. Amino-sulfoniumsalze sind von den Sulfimiden dann wegen der unterschiedlichen Lösungseigenschaften leicht zu trennen.

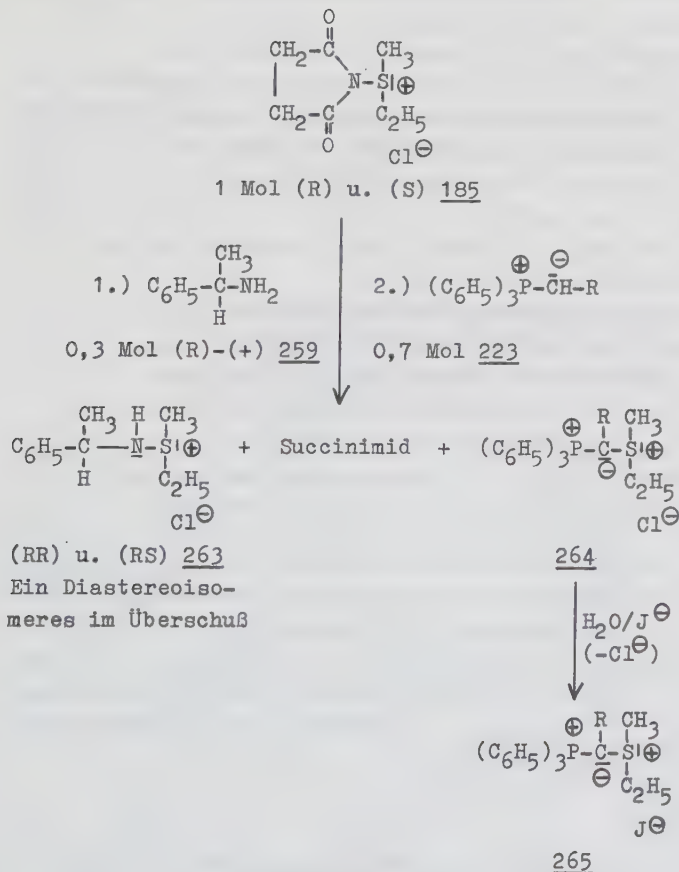
Wie in 3.2.6.1. S. 150, beschrieben, benötigen die Säureamide bei 0° bis zu 24 Stunden zur Reaktion mit dem N-Succinimido-S,S-dimethyl-sulfoniumchlorid (136b). Die anderen Imido-sulfoniumsalze (z.B. 187) sind jedoch wesentlich instabiler und müssen bei tieferen Temperaturen (-30 bis -50°) umgesetzt werden.

Bei -40° konnte aber keine Reaktion von 187 mit den Säureamiden 54 ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{O-C}_2\text{H}_5$) mehr festgestellt werden.

Es wurde deshalb nach anderen Nucleophilen gesucht, welche mit den Imido-sulfoniumsalzen 142 ($\text{R}^1 \neq \text{R}^2$) reagieren und sich leicht von den diastereoisomeren Amino-sulfoniumsalzen 260 abtrennen lassen.

3.2.6.3.1.2. Umsetzung des N-Succinimido-S-methyl-S-äthyl-sulfoniumchlorids mit einem resonanz stabilisierten Alkyliden-triphenylphosphoran unter den Bedingungen einer kinetischen Racematspaltung

Die Umsetzung wurde nach folgendem Schema durchgeführt:



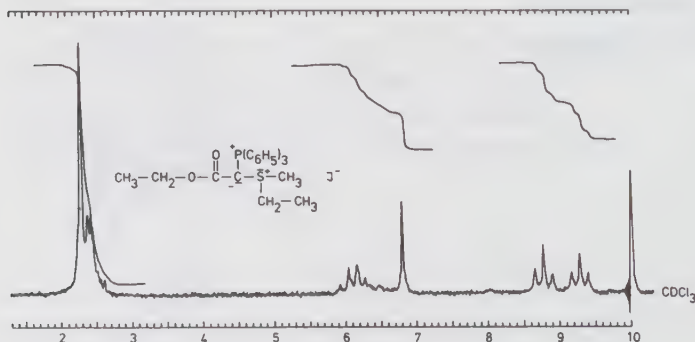
Die Darstellung des Imido-sulfoniumsalzes 185 und dessen Umsetzung wurde in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ (Mengenverhältnis 1 : 1) ausgeführt.

Resonanz stabilisierte Alkyldentriphenylphosphorane 223 setzen sich rasch mit den Imido-sulfoniumsalzen zu Triphenylphosphonium-dimethylsulfonio-methylidhalogeniden um (siehe 3.2.5.2. S. 125).

Führt man die Reaktion unter den Bedingungen der kinetischen Racematspaltung mit 0,3 Mol (R)-(+)-1-Phenyläthylamin (259) und 0,7 Mol Phosphoran 223 ($\text{R} = \text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$) auf 1 Mol 185 aus, so erhält man die drei wasserlöslichen Reaktionsprodukte 263, 264 und Succinimid. Durch Zugabe von $\text{KJ}/\text{H}_2\text{O}$ wird 264 als schwerlösliches Jodid 265 ($\text{R} = \text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$) ausgefällt, während 263, Succinimid und alle theoretisch möglichen optisch aktiven Verunreinigungen in der wässrigen Lösung bleiben.

Das Triphenylphosphonium-(methyl-äthylsulfonio)-carboäthoxy-methylidjodid (265) erhält man nach mehrmaligem Waschen mit H_2O und Äther analysenrein.

Abbildung 12 zeigt das H-NMR-Spektrum der Verbindung 265 ($\text{R} = \text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$) in CDCl_3 als Lösungsmittel



Für die Verbindung 265 ($R = CO-O-C_2H_5$) ergeben sich folgende H-NMR-Werte:

$\tau = 9,28 \text{ t } (CH_3-CH_2-O), 8,78 \text{ t } (CH_3-CH_2-S^{\oplus}),$
 $6,8 \text{ s } (CH_3-S^{\oplus}), 5,9-6,6 \text{ m } (CH_3-CH_2-O \text{ und } CH_3-CH_2-S^{\oplus})$
 - wegen der Diastereotopie der H-Atome entsteht ein komplexes Multiplett), $2,0-2,7 \text{ m } (C_6H_5)$

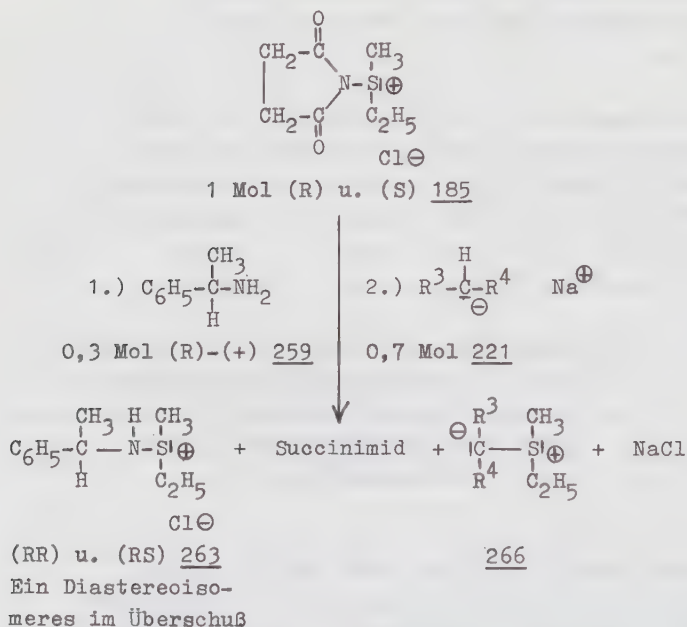
Am Polarimeter läßt sich auch bei großen Konzentrationen von 265 in $CHCl_3$ keine Drehung der Schwingungsebene des polarisierten Lichtes feststellen.

Zur Stützung dieses Befundes, der für eine rasche Racemisierung der Imido-sulfoniumsalze spricht, wurde noch eine weitere Umsetzung, unter den Bedingungen einer kinetischen Racematspaltung durchgeführt.

3.2.6.3.1.3. Umsetzung des N-Succinimido-S-methyl-S-äthyl-sulfoniumchlorids mit dem Natriumsalz einer C-H aciden Verbindung unter den Bedingungen einer kinetischen Racematspaltung

Es wurde zunächst in einer 100% igen Umsetzung untersucht, ob der Natrium-oxalessigsäure-diäthylester (221, $R^3 = C_2H_5-O-CO-CO$; $R^4 = C_2H_5-O-CO$) mit dem Imido-sulfoniumsalz 185 (Darstellung und Reaktionsbedingungen wie in 3.2.6.3.1.2. beschrieben) unter den Reaktionsbedingungen der kinetischen Racematspaltung reagiert.

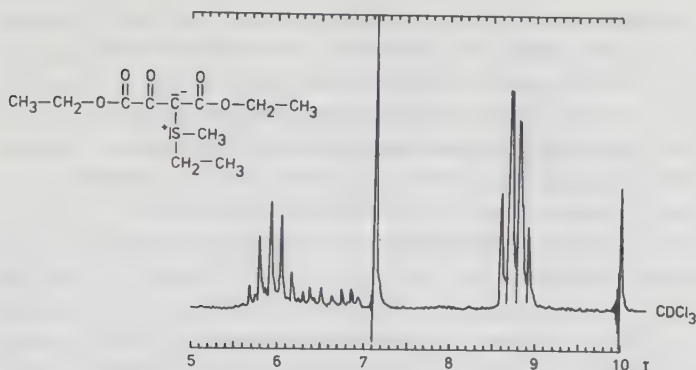
Nachdem das Entstehen des Schwefelylids 266 ($R^3 = C_2H_5-O-CO-CO$; $R^4 = C_2H_5-O-CO$) H-NMR-spektroskopisch gesichert war, wurde die kinetische Racematspaltung mit 0,3 Mol (R)-(+)-1-Phenyläthylamin (259) und 0,7 Mol Natrium-oxalessigsäure-diäthylester (221, $R^3 = C_2H_5-O-CO-CO$; $R^4 = C_2H_5-O-CO$) auf 1 Mol des Imido-sulfoniumsalzes 185 in CH_2Cl_2/CCl_4 bei -25° durchgeführt.



Das Schwefelylid 266 läßt sich nach der Reaktion von den übrigen Bestandteilen durch Herauslösen mit CCl_4 abtrennen.

(Zur Umsetzung von Imido-sulfoniumsalzen mit Alkalisalzen von C-H aciden Verbindungen siehe 3.2.5.1. S. 122)

Abbildung 13 zeigt das H-NMR-Spektrum der Verbindung 266 ($R^3 = C_2H_5-O-CO-CO$; $R^4 = C_2H_5-O-CO$) in $CDCl_3$ als Lösungsmittel



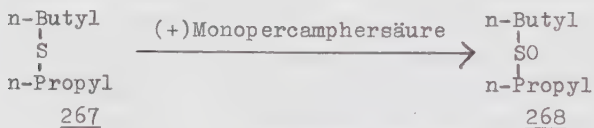
Für die Verbindung 266 ($R^3 = C_2H_5-O-CO-CO$; $R^4 = C_2H_5-O-CO$) ergeben sich folgende H-NMR-Werte:
 $\tau = 8,6-8,93$ m ($CH_3-CH_2-O-CO-CO$; CH_3-CH_2-O-CO ; $CH_3-CH_2-S^+$), $7,15$ s (CH_3-S^+), $6,25-7,0$ ABX₃-System (CH_3-CH_2-S , H-Atome diastereotop), $5,99$ qua (CH_3-CH_2-O-CO), $5,85$ qua ($CH_3-CH_2-O-CO-CO$)
 Eine Aufspaltung wegen der Diastereotopie der H-Atome kann bei den beiden letzten Signalen nicht beobachtet werden.

Es ergibt sich ebenfalls, daß das Schwefelylid 266 kein Drehvermögen hat.

3.2.6.3.2. Deutung der Versuchsergebnisse in Hinblick auf die Stereochemie am chiralen Schwefelatom in Imido-sulfoniumsalzen

Ein Grund für die Inaktivität der über eine kinetische Racematspaltung hergestellten Verbindungen 265 ($R = CO-O-C_2H_5$) und 266 ($R^3 = C_2H_5-O-CO-CO$; $R^4 = C_2H_5-O-CO$) kann darin liegen, daß sich eine CH_3 und eine C_2H_5 -Gruppe am positiv geladenen Schwefelatom so ähnlich sind, daß nur eine geringe optische Ausbeute bei der kinetischen Racematspaltung bzw. nur eine unmeßbar schwache optische Aktivität auftritt.

Z. B. liefert die asym. Synthese von n-Butyl, n-propylsulfoxid (268) aus dem entsprechenden Sulfid 267 und der optisch aktiven Monopercamphersäure das inaktive Sulfoxid ¹⁹⁵⁾.



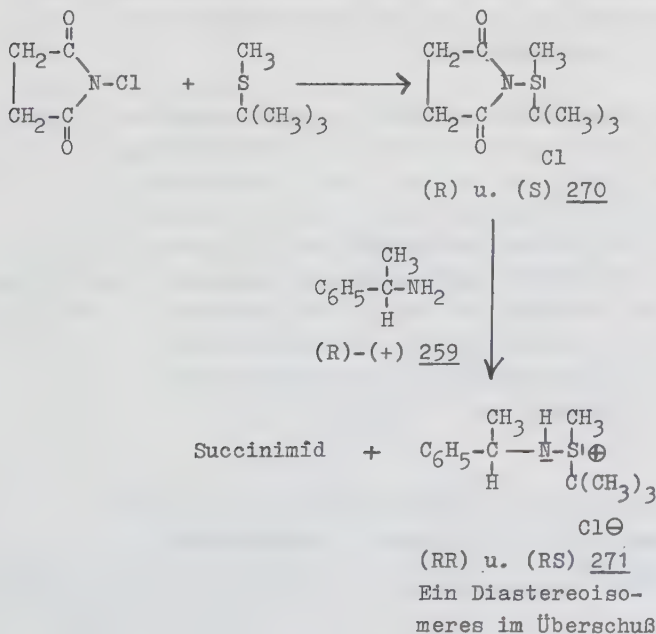
Als Grund dafür wird der nur geringe sterische Unterschied zwischen n-Butyl und n-Propylresten angegeben. Größere sterische Unterschiede bei den Liganden am Schwefelatom liefern über diese asym. Synthese optisch aktive Sulfoxide.

195) A. Mayr, F. Montanari u. M. Tramontini,
Gazz. Chim. Ital. 90, 739 (1960)
C.A. 55, 16460b (1960)

Diese Möglichkeit sollte sich auch hier durch Verwendung eines günstiger substituierten N-Succinimido-S.S-dialkyl-sulfoniumsalzes ausschließen lassen.

Als Modells substanz sollte das N-Succinimido-S-methyl,S-t-butyl-sulfoniumchlorid (270) dienen. Es zeigte sich jedoch, daß nur bei der Vorlage von Amin und Sulfid und anschließender Zugabe des N-Chlorsuccinimids die Amino-sulfoniumsalze entstehen. Unter diesen Bedingungen ist aber eine kinetische Racematspaltung nicht durchführbar.

Die 100% ige Umsetzung von N-Chlorsuccinimid (2) mit Methyl-t-butylsulfid (269) und optisch aktivem 1-Phenyläthylamin (259) lieferte aber dennoch ein wichtiges Ergebnis (die Umsetzung wurde wie allgemein in 3.2.6.2. S. 162 beschrieben durchgeführt).



Für das diastereomere Amino-sulfoniumsalz 271 ergeben sich folgende H-NMR-Werte:

$\tau = 8,55$ u. $8,7$ 2s ($^+\text{SC}(\text{CH}_3)_3$, Aufspaltung durch die unterschiedliche Umgebung der $^+\text{SC}(\text{CH}_3)_3$ Protonen in den beiden Diastereomeren), $8,43$ d ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH-CH}_3$), $6,98$ u. $7,18$ 2s ($^+\text{S-CH}_3$, Aufspaltung durch die unterschiedliche Umgebung der $^+\text{S-CH}_3$ Protonen in den beiden Diastereomeren), $5,3\text{-}5,95$ m nicht aufgespalten ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH-CH}_3$), $2,4\text{-}3,2$ m breit (C_6H_5)

Die Verbindung 271 läßt sich wegen der guten Löslichkeit in Tetrahydrofuran nicht vom Succinimid $\tau = 7,4$ s ($\text{CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$) abtrennen.

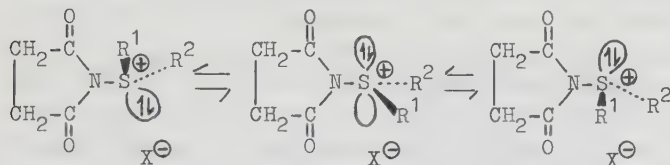
Die Höhe der beiden $^+\text{S-CH}_3$ -Gruppen bei $\tau = 6,98$ u. $7,18$ und der beiden $^+\text{SC}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen bei $\tau = 8,55$ u. $8,7$ in den Diastereomeren von 271 ist deutlich verschieden.

Dies bedeutet, daß die beiden Diastereomeren trotz 100%iger Umsetzung in deutlich unterschiedlichem Verhältnis entstanden sind.

Eine Erklärung dafür kann aber nur die rasche Racemisierung des Imido-sulfoniumsalzes 270 liefern. Das optisch aktive Amin greift bevorzugt ein Enantiomeres von 270 an. Der zurückbleibende Überschuß an einem Enantiomeren von 270 racemisiert aber sofort, wodurch dem Amin wieder gleich viel günstige wie ungünstige Moleküle von 270 zur Verfügung stehen. Am Ende entsteht somit wie bei der kinetischen Racematspaltung ein Diastereomeres im Überschuß.

Damit sind kinetische Racematspaltungen bei Imido-sulfoniumsalzen mit einem asym. Schwefelatom nicht möglich.

Für die rasche Racemisierung der Imido-sulfonium-salze mit asym. Schwefelatom könnte die pyramidale Inversion am Schwefelatom verantwortlich sein.

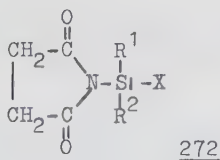


Jedoch schreibt K. Mislow u. Mitarbeiter ¹⁹⁶⁾ in einer 1970 erschienen Veröffentlichung:

"In Anbetracht der pyramidalen Stabilität der meisten Verbindungen mit dreifach koordinierten Atomen von Elementen der dritten Periode oder höheren Perioden muß man zahlreiche Arbeiten, die in den letzten Jahren erschienen und über bemerkenswert labile P-, As- oder S-Pyramiden berichten, mit einigem Mißtrauen betrachten".

Analoge Verbindungen besitzen somit, wie auch theoretische Berechnungen zeigen, stabile pyramidale Anordnungen.

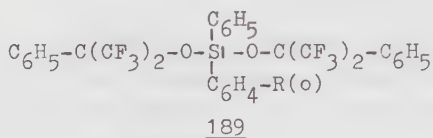
Die Pseudorotation an einem tetravalenten Schwefelzwischenprodukt 272 ist ebenfalls auszuschließen.



196) A. Rauk, L.C. Allen u. K. Mislow, Angew. Chem. 82, 453 (1970)

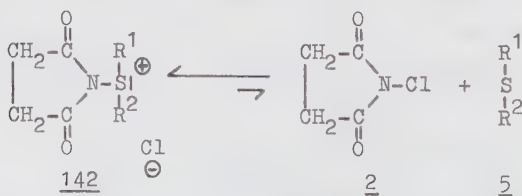
Solche Zwischenprodukte 272 könnten bei dem in 3.1.5. diskutierten Gleichgewicht zwischen Imido- und Chloro-sulfoniumsalz ($X = Cl$) und bei der nucleophilen Substitution am positiv geladenen Schwefelatom der Imido-sulfoniumsalze ($X = \text{Nucleophil}$) als Alternative zur normalen S_N2 Reaktion angenommen werden.

^{19}F -NMR-Messungen an dem geeigneten tetrakovalenten Schwefelprodukt 189 können eindeutig einen Austausch der Alkoxyliganden durch Pseudorotation ausschließen ⁷⁹⁾.



Weiter konnte gezeigt werden, daß ähnliche tetra-kovalente Schwefelprodukte trigonal-bipyramidale Geometrie besitzen, wobei die elektronegativen Liganden nur die axialen Positionen besetzen ^{75,78,79)}.

Für die rasche Racemisierung der Imido-sulfoniumsalze dürfte damit nur folgendes Gleichgewicht eine plausible Erklärung liefern:



Das Imido-sulfoniumsalz 142 liegt mit dem N-Chlor-succinimid (2) und dem Thioäther 5 im raschen Gleichgewicht.

Diese Reaktion lassen ähnliche Befunde sehr plausibel erscheinen.

Ein rasches Substitutionsgleichgewicht wird bei den Chloro-sulfoniumsalzen 191 von fluorierten aromatischen Sulfiden 190 auf Grund von ^{19}F -NMR-Messungen angenommen ⁸⁰⁾ (siehe auch 3.1.5.4. S. 99).



Ein solches Gleichgewicht, das nach den Befunden des Kapitels 3.1.5.4. langsam im Vergleich zum H-NMR-Zeitmaßstab ablaufen müßte, erklärt alle experimentell gefundenen Tatsachen.

An dieser Stelle danke ich Herrn Dr. G e i b e l
und Herrn Dr. H a a g für die Aufnahme und Dis-
kussion von H-NMR-, IR- und Massenspektren.

Frau G a s t e l h u b e r bin ich für die
Mithilfe bei den Experimenten und die Aufnahme von
H-NMR-Spektren zu Dank verpflichtet.

Mein Dank gilt ferner Fräulein S c h m i d t für
die Aufnahme der IR-Spektren, Herrn G ü n t h n e r
für die Aufnahme der Massenspektren und
Frau B r o t a n e k sowie Herrn Z a n k e l
für die Ausführung der C,H,N und S-Analysen.

4. EXPERIMENTELLER TEIL

4.1. Allgemeine Methodik

Die Darstellungen und Reaktionen der N-Succinimido-S.S-dialkyl-sulfoniumsalze wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Die erforderlichen Lösungsmittel wurden vor dem Gebrauch absolutiert (CH_2Cl_2 , CCl_4 , Äther und über KOH vorgetrocknetes Tetrahydrofuran mit einer basischen bzw. neutralen Al_2O_3 Säule (Aktivitätsstufe I) ¹⁹⁷); die anderen noch erforderlichen Lösungsmittel wie Alkohole, Benzol usw. nach den beschriebenen, üblichen Methoden ¹⁹⁸).

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt. Die Messung der H-NMR-Spektren erfolgte an einem Kernresonanzspektrometer JNM-C-60H (Japan Electron Optics Laboratory Co.). Zur Aufnahme der IR-Spektren wurden die Geräte IR 5 A (Beckmann) und IR 12 (Beckmann) verwendet. Die Massenspektren wurden an einem Atlas CH-4-Spektrometer (Varian) aufgenommen. Die Bestimmung der optischen Drehung erfolgte an einem Polarimeter 141 (Perkin Elmer).

Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

197) G. Wohlleben, Angew. Chem. 67, 741 (1955)

198) Autorenkollektiv der T. U. Dresden, Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1967)

4.2. Reaktionen von Thioäthern mit N-Chlorsuccinimid

4.2.1. α -Chlorthioäther aus Thioäthern und N-Chlorsuccinimid

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einem zweimal evakuierten und mit Stickstoff gefüllten Schlenkrohr legt man absoluten Tetrachlorkohlenstoff vor (25 ml CCl_4 /10 mmol des Thioäthers). Die berechnete Menge N-Chlorsuccinimid wird in CCl_4 durch Rühren mit einem Magnetrührer suspendiert. Darauf gibt man die äquimolare Menge Thioäther zu. Je nach der Struktur des Thioäthers setzt die Reaktion bei Zimmertemperatur oder nach leichtem Erwärmen ein. Die Reaktion ist beendet, wenn alles als Bodensatz vorhandene N-Chlorsuccinimid in Succinimid übergegangen ist, das auf dem CCl_4 schwimmt. Nach dem Abkühlen auf 0° wird unter Feuchtigkeitsausschluß durch eine G3-Fritte filtriert. Man erhält eine Lösung von einem α -Chlorthioäther in CCl_4 .

4.2.1.1. α -Chlor-diäthyl-thioäther (128a)

30 mmol-Ansatz nach 4.2.1. ; 2,7 g (30 mmol) Diäthylsulfid ²³⁾ und 4,0 g (30 mmol) N-Chlorsuccinimid. Die Reaktion setzt bei 48° ein.

H-NMR (CCl_4): siehe S. 56

4.2.1.2. α -Chlor-di-n-propyl-thioäther (128b)

10 mMol-Ansatz nach 4.2.1.; 1,2 g (10 mMol) Di-n-propylsulfid ¹⁹⁹⁾ und 1,33 g (10 mMol) N-Chlorsuccinimid. Die Reaktion setzt bei 53° ein.

H-NMR (CCl₄): siehe S. 56

4.2.1.3. 2-Chlor-thiolan (128c)

30 mMol-Ansatz nach 4.2.1.; 2,65 g (30 mMol) Thiolan und 4,0 g (30 mMol) N-Chlorsuccinimid. Die Reaktion setzt bei 55° ein.

H-NMR (CCl₄): siehe S. 56

4.2.1.4. 2-Chlor-1.4-dithian (128d)

30 mMol-Ansatz nach 4.2.1.; 3,6 g (30 mMol) Dithian ²⁰⁰⁾ und 4,0 g (30 mMol) N-Chlorsuccinimid. Die Reaktion setzt bei 55° ein.

H-NMR (CCl₄): siehe S. 56

4.2.1.5. α -Chlor-di-isopropyl-thioäther (128e)

10 mMol-Ansatz nach 4.2.1.; 1,2 g (10 mMol) Di-isopropylsulfid ²⁰¹⁾ und 1,33 g (10 mMol) N-Chlorsuccinimid. Die Reaktion setzt bei Zimmertemperatur ein.

H-NMR (CCl₄): siehe S. 56

199) R.W. Bost u. M.W. Conn, Org. Synth. 15, 72 (1953)

200) R.G. Gillis u. A.B. Lacey, Org. Synth. 39, 396 (1959)

201) G.W. Ayers u. M.S. Agruss, J. Amer. chem. Soc. 61, 83 (1939)

4.2.2. Mercaptale

aus α -Chlorthioäthern und Mercaptanen

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu der in 4.2.1. dargestellten filtrierten Lösung der α -Chlorthioäther in abs. CCl_4 gibt man eine äquimolare Menge (bezogen auf eingesetztes N-Chlor-succinimid) Mercaptan. Nach 24-stündigem Rühren wird bei 14 Torr das CCl_4 und das überschüssige Mercaptan abgezogen, der Rückstand in Äther aufgenommen und mit 2n NaOH gewaschen. Die Ätherphase trocknet man mit MgSO_4 , dampft den Äther im Vakuum ab und destilliert den Rückstand am rotierenden Kugelrohr im Ölpumpenvakuum.

4.2.2.1. Acetaldehyd-diäthyl-mercaptal (130a)

Die nach 4.2.1.1. erhaltene Lösung des α -Chlor-diäthyl-thioäthers wird mit 1,9 g (30 mmol) Äthylmercaptan nach 4.2.2. umgesetzt.

Acetaldehyd-diäthyl-mercaptal: Sdp. $0,3 \text{ } ^\circ 20^\circ$
(Lit.: Sdp. $760 \text{ } ^\circ 185\text{--}187^\circ 202^\circ$), Ausb. 2,15 g (48%)

H-NMR (CDCl_3): siehe S. 61

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}_2$ (150,3) Ber. C 47,94 H 9,39
Gef. C 47,80 H 9,15

4.2.2.2. Propionaldehyd-di-n-propyl-mercaptal (130b)

Die nach 4.2.1.2. erhaltene Lösung des α -Chlor-di-n-propyl-thioäthers wird mit 0,8 g (10 mmol) n-Propylmercaptan nach 4.2.2. umgesetzt.

Propionaldehyd-di-n-propyl-mercaptal: Sdp._{0,2} 45-50°
(Lit.: Sdp._{0,3} 62°²⁰³), Ausb. 1,0 g (56%).

H-NMR (CDCl₃): siehe S. 61

C₉H₂₀S₂ (192,3) Ber. C 56,19 H 10,48
Gef. C 56,05 H 10,47

4.2.2.3. 2-Äthyl-mercapto-thiolan (130c)

Die nach 4.2.1.3. erhaltene Lösung des 2-Chlor-thiolans wird mit 1,9 g (30 mmol) Äthylmercaptan nach 4.2.2. umgesetzt.

2-Äthyl-mercapto-thiolan: Sdp._{0,1} 40-45°
(Lit.: Sdp.₃ 76-81°²⁰⁴), Ausb. 1,6 g (36%).

H-NMR (CDCl₃): siehe S. 61

Massenspektrum (m/e, Zuordnung): 148, M⁺; 87,
M⁺-C₂H₅S.

C₆H₁₂S₂ (148,3) Ber. C 48,60 H 8,16
Gef. C 48,59 H 8,12

4.2.2.4. 2-Äthyl-mercapto-1.4-dithian (130d)

2-Chlor-1.4-dithian und Äthylmercaptan reagieren sehr langsam und unvollständig. Deshalb wurde analog 4.2.2., aber statt dem Mercaptan das Natriumäthylmercaptid zur Reaktion eingesetzt.

Natriumäthylmercaptid:

2,3 g (0,1 Mol) Natrium werden unter absolutem Xylol geschmolzen und granuliert. Man gibt 17,9 ml (0,3 Mol) Äthylmercaptan unter Kühlung hinzu. Nach der Reaktion wird das Natriumäthylmercaptid abgesaugt, mit abs. Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb. 7,8 g (93%).

203) G. Sosnovsky, Tetrahedron 18, 903 (1962)

204) S.F. Birch u. D.T. Mc Allan, J. chem. Soc.
1952, 233

Die nach 4.2.1.4. erhaltene Lösung des 2-Chlor-1.4-dithians wird mit 2,6 g (30 mMol) Natriumäthylmercaptid nach 4.2.2. umgesetzt. Das erhaltene Produkt wird an Kieselgel (1 m Säule, 2 cm Ø, Benzol als Laufmittel) chromatographiert und anschließend destilliert.

2-Äthyl-mercapto-1.4-dithian: Sdp._{0,05} 50-55°,
Ausb. 1,65 g (31%).

H-NMR (CDCl₃): siehe S. 61

Massenspektrum (m/e, Zuordnung): 180, M⁺; 119,
M⁺-C₂H₅S.

C ₆ H ₁₂ S ₃ (180,3)	Ber.	C 39,96	H 6,71
	Gef.	C 39,73	H 6,43

4.2.2.5. Aceton-di-isopropyl-mercaptal (130e)

Die nach 4.2.1.5. erhaltene Lösung des 2-Chlor-di-isopropyl-thioäthers wird mit 0,8 g (10 mMol) Isopropylmercaptan nach 4.2.2. umgesetzt.

Aceton-di-isopropyl-mercaptal: Sdp._{0,2} 35-40°
(Lit.: Sdp.₂₀ 87-90°²⁰⁵), Ausb. 1,2 g (67%).

H-NMR (CDCl₃): siehe S. 61

C ₉ H ₂₀ S ₂ (192,3)	Ber.	C 56,19	H 10,48
	Gef.	C 56,47	H 10,48

Der in der Literatur ²⁰⁵⁾ beschriebene Siedepunkt weicht erheblich von dem hier gefundenen Sdp. ab. Es ist jedoch bekannt, daß Mercaptale des Acetons bei erhöhter Temperatur zerfallen (vergleichbar dem Zerfall von Aceton-diäthyl-mercaptal in Äthylisopropenyl-sulfid und Äthylmercaptan ²⁰⁶⁾ bei 120°,

205) R. Fusco, S. Rossi, S. Maiorana u. G. Pagani, Gazz. Chim. Ital. 95, 774 (1965); C.A. 63, 14690b (1965)

206) E. Baumann, Chem. Ber. 18, 883 (1885)

bzw. dem Zerfall von Aceton-di-(β -chloräthyl)-mercaptal ²⁰⁷⁾ schon bei 52-60°/23 Torr). Es ist deshalb möglich, daß der von den Autoren ²⁰⁵⁾ beobachtete Siedepunkt bereits durch Zersetzung des Aceton-di-isopropyl-mercaptals beeinflusst wurde.

4.2.3. N-(2-Chloräthylthio)-succinimid (159)
aus Thiiran und N-Chlorsuccinimid

1,33 g (10 mMol) N-Chlorsuccinimid werden in 50 ml abs. CH_2Cl_2 gelöst. Nach der Zugabe von 0,6 g (10 mMol) Thiiran läßt man über Nacht rühren und zieht dann das CH_2Cl_2 ab. Das N-(2-Chloräthylthio)-succinimid bleibt als gelblicher Feststoff zurück.

H-NMR (CDCl_3): siehe S. 78

4.2.4. N-(4-Chlorcyclohexylthio)-succinimid (168)
aus 7-Thiabicyclo-[2.2.1]-heptan und
N-Chlorsuccinimid

Zu 0,67 g (5 mMol) N-Chlorsuccinimid in 25 ml abs. CH_2Cl_2 werden 0,57 g (5 mMol) 7-Thiabicyclo-[2.2.1]-heptan ^{137,138)} zugefügt. Nach 24-stündigem Rühren wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit CCl_4 behandelt. Das in CCl_4 unlösliche Succinimid wird abgesaugt, die CCl_4 -Lösung abrotiert und die verbleibende kristalline, fast weiße Substanz aus Cyclohexan umkristallisiert.

N-(4-Chlorcyclohexylthio)-succinimid: Schmp. 149,5°, Ausb. 1,0 g (80%).

H-NMR (CDCl_3): siehe S. 82

Massenspektrum: Zerfallsschema siehe S. 82

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ClNO}_2\text{S}$ (247,8)	Ber.	C 48,74	H 5,69
	Gef.	C 49,14	H 5,61

207) M. Delepine u. S. Eschenbrenner, Bull. Soc. Chim. France 33, 703 (1923)

4.2.5. N-(5-Chlorcyclooctylthio)-succinimid (174)
und 2-Chlor-9-thiabicyclo-[3.3.1]-nonan (173)
aus 9-Thiabicyclo-[3.3.1]-nonan und N-Chlor-
succinimid

Zu 0,46 g (3,5 mMol) N-Chlorsuccinimid in 25 ml abs. CH_2Cl_2 werden 0,5 g (3,5 mMol) 9-Thiabicyclo-[3.3.1]-nonan gegeben. Die Lösung wird 24 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abrotiert, der Rückstand mit CCl_4 behandelt und das unlösliche Succinimid abgesaugt. Das in CCl_4 lösliche Produkt wird nach dem Abziehen des Lösungsmittels mehrmals mit warmen n-Pentan extrahiert. Aus der n-Pentan-Lösung läßt sich das 2-Chlor-9-thiabicyclo-[3.3.1]-nonan als stark viskose Flüssigkeit isolieren. Das in n-Pentan unlösliche zähe Harz stellt das N-(5-Chlorcyclooctylthio)-succinimid dar.

N-(5-Chlorcyclooctylthio)-succinimid:

Ausb. 0,35 g (37%).

H-NMR (CDCl_3): siehe S. 85

Massenspektrum: Zerfallsschema siehe S. 86

2-Chlor-9-thiabicyclo-[3.3.1]-nonan:

Ausb. 0,3 g (49%).

H-NMR (CDCl_3): siehe S. 86

Derivat: 2-Chlor-9-thiabicyclo-[3.3.1]-nonan-9.9-dioxid (136,140)

Isoliert werden können weiterhin 0,2 g (58%)

Succinimid vom Schmp. 124° .

4.2.6. Darstellung von N-Succinimido-S.S-dialkyl-sulfoniumsalsen aus Thioäthern und N-Chlor-succinimid

4.2.6.1. N-Succinimido-S.S-dimethyl-sulfonium-chlorid (136b)

Zu einer Lösung von 2,66 g (20 mmol) N-Chlorsuccinimid in 50 ml abs. CH_2Cl_2 gibt man unter Rühren bei 0° 1,3 g (20 mmol) Dimethylsulfid. Es fällt sofort N-Succinimido-S.S-dimethyl-sulfonium-chlorid als farbloser Niederschlag aus, der anschließend unter Feuchtigkeitsausschluss abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet wird. Das Sulfoniumsalz ist beim Aufbewahren in der Tiefkühltruhe einige Tage beständig, zersetzt sich jedoch bei Zimmertemperatur innerhalb 24 Stunden.

N-Succinimido-S.S-dimethyl-sulfonium-chlorid:

Schmp. $70-72^\circ$ unter Zersetzung, Ausb. 3,4 g (85%).

IR (Nujol): Wegen der großen Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Salzes wurde die Nujol-Suspension unter trockenem Stickstoff als Schutzgas hergestellt (Spektrum s. S. 68).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{S}] \text{Cl}$ (195,6) Ber. S 16,39
Gef. S 16,56

4.2.6.1.1. α -Chlor-dimethyl-thioäther (146) durch Pyrolyse des N-Succinimido-S.S-dimethyl-sulfonium-chlorids

3,1 g (15,9 mmol) N-Succinimido-S.S-dimethyl-sulfonium-chlorid erhitzt man unter Feuchtigkeitsausschluss auf etwa 80° . Dabei tritt Zersetzung ein. Im Ölpumpenvakuum wird der entstandene α -Chlor-dimethyl-thioäther in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle destilliert.

α -Chlor-dimethyl-thioäther: Sdp.₇₆₀ 108-110°
(Lit.: Sdp. 110-112°¹¹⁷), Ausb. 1,2 g (78%).

H-NMR (CCl₄): siehe S. 72

C₂H₅ClS (96,6) Ber. S 33,20 Gef. S 32,95

Zurück bleiben 1,5 g (96%) Succinimid vom Schmp.
und Mischschmp. 122-123°.

4.2.6.2. N-Succinimido-S,S-diäthyl-sulfonium-chlorid (138)

5 ml einer 0,5 molaren Lösung von N-Chlorsuccinimid in abs. CH₂Cl₂ werden bei -20° zu 5 ml Diäthylsulfid gegeben. Es fällt sofort ein farbloser Niederschlag aus. Das überschüssige CH₂Cl₂ und Diäthylsulfid wird bei -20° im Hochvakuum abdestilliert und der Rückstand bei weiterem Kühlen mit Nujol unter Stickstoffschutz verrieben und dann IR-spektroskopisch untersucht.

IR (Nujol): 1725-1730/cm C=O; Bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit zur Nujolsuspension verschiebt sich die C=O Frequenz zu 1700/cm und zeigt damit das Entstehen von Succinimid an.

4.2.6.3. N-Succinimido-S-methyl,S-äthyl-sulfonium-chlorid (185) und -bromid (187)

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Das Methyl-äthylsulfid wird bei -30° in 25 ml abs. CCl₄ vorgelegt und die äquivalente Menge N-Chlor- bzw. N-Bromsuccinimid in 25 ml abs. CH₂Cl₂ zuge- tropft. Man erhält so das Imido-sulfoniumsalz als kristallinen Niederschlag. Bei einem anderen Verhältnis von CCl₄ : CH₂Cl₂ verliert der Niederschlag seine kristalline Eigenschaft.

4.2.6.3.1. N-Succinimido-S-methyl,S-äthyl-sulfonium-chlorid (185)

10 mMol Ansatz nach 4.2.6.3.; 0,76 g (10 mMol) Methyl-äthylsulfid (Darstellung nach Analogvorschrift ²⁰⁸) und 1,33 g (10 mMol) N-Chlorsuccinimid.

H-NMR (CH_2Cl_2): siehe S. 93/94

4.2.6.3.2. N-Succinimido-S-methyl,S-äthyl-sulfonium-bromid (187)

10 mMol Ansatz nach 4.2.6.3.; 0,76 g (10 mMol) Methyl-äthylsulfid und 1,78 g (10 mMol) N-Bromsuccinimid.

H-NMR (CH_2Cl_2): siehe S. 95/96

4.2.6.4. N-Succinimido-S-methyl,S-isobutyl-sulfonium-chlorid (186)

1,33 g (10 mMol) N-Chlorsuccinimid werden in 50 ml abs. CH_2Cl_2 gelöst und die Lösung auf -30° abgekühlt. Nach der Zugabe von 1,04 g (10 mMol) Methylisobutylsulfid (Darstellung nach Analogvorschrift ²⁰⁸) erhält man eine Lösung vom N-Succinimido-S-methyl,S-isobutyl-sulfonium-chlorid in CH_2Cl_2 .

H-NMR (CH_2Cl_2): siehe S. 94

208) D.T. Mc Allan, T.V. Cullum, R.A. Dean u.

F.A. Fidler, J. Amer. chem. Soc. 73, 3627 (1951)

4.3. Reaktionen von N-Succinimido-S,S-dialkyl-sulfoniumsalzen mit Nucleophilen

4.3.1. Dimethyl-hydroxynaphthyl-sulfonium-chlorid aus N-Succinimido-S,S-dimethyl-sulfonium-chlorid und Naphtholen

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Das N-Succinimido-S,S-dimethyl-sulfonium-chlorid wird nach 4.2.6.1. in abs. CH_2Cl_2 bei 0° hergestellt. Zur Suspension des Imido-sulfoniumsalzes in CH_2Cl_2 gibt man die äquimolare Menge an Naphthol und läßt dann weiter bei 0° rühren. Der Niederschlag des Imido-sulfoniumsalzes verschwindet nach wenigen Sekunden und es bildet sich eine gefärbte, klare Lösung, aus der beim Stehen das Dimethyl-hydroxynaphthyl-sulfonium-chlorid teilweise auskristallisiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels, mehrmaligen Waschen mit abs. Tetrahydrofuran, abschließenden Waschen mit abs. Äther und Trocknen im Hochvakuum erhält man das Dimethyl-hydroxynaphthyl-sulfoniumsalz analysenrein.

4.3.1.1. Dimethyl-1-(4-hydroxynaphthyl)-sulfonium-chlorid (206)

10 mmol Ansatz nach 4.3.1.; 1,33 g (10 mmol)
N-Chlorsuccinimid, 0,65 g (10 mmol) Dimethylsulfid
und 1,44 g (10 mmol) α -Naphthol.

Dimethyl-1-(4-hydroxynaphthyl)-sulfonium-chlorid:

Zers.-P. $0,6$ 157° , Ausb. 1,3 g (54%).

H-NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): siehe S. 110

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{OS}] \text{Cl}$ (240,8)

Ber. C 59,87 H 5,44 S 13,32

Gef. C 59,39 H 5,62 S 13,20

4.3.1.1.1. Methyl-1-(4-hydroxynaphthyl)-sulfid (208)
durch Pyrolyse des Dimethyl-1-(4-hydroxy-
naphthyl)-sulfonium-chlorids

1,5 g (6,2 mMol) Dimethyl-1-(4-hydroxynaphthyl)-sulfonium-chlorid werden bei 0,6 mm Druck und einer Ölbadtemperatur von 157° bis zur Beendigung der Gasentwicklung gerückflußt. Die Kugelrohrdestillation liefert anschließend das Methyl-1-(4-hydroxynaphthyl)-sulfid als viskose Flüssigkeit.

Methyl-1-(4-hydroxynaphthyl)-sulfid: Sdp._{0,1} 120°
(Lit.: Sdp.₃ 154-6°₁₅₀), Ausb. 1,1 g (93%).

H-NMR (CDCl₃): siehe S. 110

4.3.1.2. Dimethyl-1-(2-hydroxynaphthyl)-sulfonium-
chlorid (207)

10 mMol Ansatz nach 4.3.1.; 1,33 g (10 mMol) N-Chlorsuccinimid, 0,65 g (10 mMol) Dimethylsulfid und 1,44 g (10 mMol) β -Naphthol.

Dimethyl-1-(2-hydroxynaphthyl)-sulfonium-chlorid:
Zers.-P._{0,4} 140°, Ausb. 1,25 g (52%).

H-NMR ((CD₃)₂SO): siehe S. 110

C₁₂H₁₃OS]Cl (240,8)

Ber. C 59,87 H 5,44 S 13,32

Gef. C 59,53 H 5,44 S 12,70

4.3.1.2.1. Methyl-1-(2-hydroxynaphthyl)-sulfid (209)
durch Pyrolyse des Dimethyl-1-(2-hydroxy-
naphthyl)-sulfonium-chlorids

1,2 g (5 mMol) Dimethyl-1-(2-hydroxynaphthyl)-sulfonium-chlorid werden bei 0,4 mm Druck und einer Ölbadtemperatur von 140° bis zur Beendigung der Gasentwicklung gerückflußt.

Die Kugelrohrdestillation liefert anschließend das Methyl-1-(2-hydroxynaphthyl)-sulfid als viskose Flüssigkeit.

Methyl-1-(2-hydroxynaphthyl)-sulfid: Sdp._{0,1} 110° (Lit.: Sdp.₃ 129-31°¹⁵⁰), Ausb. 0,9 g (94%).

H-NMR (CDCl₃): siehe S. 110

4.3.2. Disulfide

aus N-Succinimido-S.S-dimethyl-sulfonium-chlorid und Mercaptanen

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Die Suspension des N-Succinimido-S.S-dimethyl-sulfonium-chlorids in abs. CH₂Cl₂ wird nach 4.2.6.1. hergestellt. Sofort nach Zugabe der doppelt äquimolaren Menge an Mercaptan erhält man eine klare Lösung. Das Lösungsmittel wird zusammen mit dem entstandenen Dimethylsulfid anschließend abgezogen, der Rückstand mit Äther behandelt und das in Äther unlösliche Succinimid abfiltriert. Die Ätherlösung wird dann abrotiert und das zurückbleibende Disulfid am Kugelrohr destilliert.

4.3.2.1. Diäthylidisulfid (10a)

10 mMol Ansatz nach 4.3.2.; 1,33 g (10 mMol)
N-Chlorsuccinimid, 0,65 g (10 mMol) Dimethylsulfid
und 1,24 g (20 mMol) Äthylmercaptan.

Diäthylidisulfid: Sdp.₇₆₀ 153°
(Lit.: Sdp.₇₅₄ 152°²⁰⁹), Ausb. 0,8 g (66%).

H-NMR (CDCl₃): siehe S. 118

4.3.2.2. Diisopropyldisulfid (10b)

10 mMol Ansatz nach 4.3.2.; 1,33 g (10 mMol)
N-Chlorsuccinimid, 0,65 g (10 mMol) Dimethylsulfid
und 1,52 g (20 mMol) Isopropylmercaptan.

Diisopropyldisulfid: Sdp. 760 173°
(Lit.: Sdp. 767 176° 209), Ausb. 0,9 g (60%).

H-NMR (CDCl₃): siehe S. 118

4.3.2.3. Di-t-butyldisulfid (10c)

10 mMol Ansatz nach 4.3.2.; 1,33 g (10 mMol)
N-Chlorsuccinimid, 0,65 g (10 mMol) Dimethylsulfid
und 1,8 g (20 mMol) t-Butylmercaptan.

Di-t-butyldisulfid: Sdp. 760 200-202°
(Lit.: Sdp. 760 200-201° 210), Ausb. 1,2 g (67%).

H-NMR (CDCl₃): siehe S. 118

4.3.2.4. Diphenyldisulfid (10d)

10 mMol Ansatz nach 4.3.2.; 1,33 g (10 mMol)
N-Chlorsuccinimid, 0,65 g (10 mMol) Dimethylsulfid
und 2,2 g (20 mMol) Thiophenol.

Diphenyldisulfid: Schmp. 59,5° (Lit.: Schmp. 60-
-62° 211), Ausb. 1,3 g (60%).

H-NMR (CDCl₃): siehe S. 118

210) H.J. Backer u. P.L. Stedehouder, Rec. Trav.
chim. Pays-Bas, 52, 443 (1933)

211) H. Lecher, Chem. Ber. 48, 524 (1915)

4.3.3. Schwefelylide
aus N-Succinimido-S,S-dimethyl-sulfonium-
chlorid und Alkalisalzen von C-H aciden
Verbindungen

4.3.3.1. Dimethyl-(α -carboäthoxy, α -carboäthoxy-
carbonyl)-methylensulfuran (222a)

10 mMol N-Succinimido-S,S-dimethyl-sulfonium-chlorid werden nach 4.2.6.1. aus 1,33 g (10 mMol) N-Chlor-succinimid und 0,65 g (10 mMol) Dimethylsulfid in abs. CH_2Cl_2 bei 0° hergestellt. Man gibt 2,1 g (10 mMol) Natrium-oxalessigsäure-diäthylester hinzu und läßt eine Stunde bei 0° rühren. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand gründlich in warmen CCl_4 verrieben und die Lösung filtriert. Nach dem Abrotieren des Filtrats und Trocknen des Rückstandes im Hochvakuum erhält man das Schwefelylid als weißen Feststoff.

Dimethyl-(α -carboäthoxy, α -carboäthoxycarbonyl)-methylensulfuran: Schmp. 87° , Ausb. 1,7 g (69%).

H-NMR (CDCl_3): siehe S. 123

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{S}$ (248,3) Ber. C 48,73 H 6,50
Gef. C 48,51 H 6,33

4.3.3.2. Dimethyl-(α -acetyl, α -carboäthoxy)-
methylensulfuran (222b)

Führt man die Reaktion von 1,33 g (10 mMol) N-Chlor-succinimid, 0,65 g (10 mMol) Dimethylsulfid und 1,52 g (10 mMol) Natrium-acetessigsäure-äthylester (Reaktionsdauer vier Stunden) und die Aufarbeitung wie in 4.3.3.1. beschrieben aus, so erhält man ein zähes Öl. Im Kühlschrank kristallisiert das Schwefelylid dann in Form von weißen Nadeln aus.

Dimethyl-(α -acetyl, α -carboäthoxy)-methylen-sulfuran: Schmp. 56° , Ausb. 1,0 g (53%).

H-NMR (CDCl_3): siehe S. 123

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$ (190,3) Ber. C 50,50 H 7,42
Gef. C 50,45 H 7,30

4.3.3.3. Dimethyl-(1.3-dioxo-cyclohexylen-2)-sulfuran (222c)

10 mMol N-Succinimido-S.S-dimethyl-sulfonium-chlorid werden nach 4.2.6.1. aus 1,33 g (10 mMol) N-Chlor-succinimid und 0,65 g (10 mMol) Dimethylsulfid in abs. CH_2Cl_2 bei 0° hergestellt. Man gibt 1,34 g (10 mMol) Natrium-cyclohexandion-1.3 hinzu und läßt drei Stunden rühren. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels versetzt man den Rückstand mit 0,54 g (10 mMol) Natrium-methylat in abs. Methanol und rührt etwa 10 Minuten. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit warmen CCl_4 extrahiert. Beim Abrotieren der CCl_4 -Lösung erhält man das Schwefelylid kristallin und analysenrein.

Dimethyl-(1.3-dioxo-cyclohexylen-2)-sulfuran:
Schmp. $190-193^{\circ}$, Ausb. 0,9 g (52%).

H-NMR (CDCl_3): siehe S. 123

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ (172,2) Ber. C 55,79 H 7,02
Gef. C 55,03 H 6,95

4.3.4. Triphenylphosphonium-dimethylsulfonio-methylid-halogenide und Triphenyl-1-methyl-mercapto-alkylidenphosphorane aus N-Succinimido-S.S-dimethyl-sulfonium-chlorid und Alkylidentriphenylphosphoranen

4.3.4.1. 1 : 1 Addukte aus Triphenylphosphonium-dimethylsulfonio-methylid-chloriden und Succinimid

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Das N-Succinimido-S.S-dimethyl-sulfonium-chlorid wird nach 4.2.6.1. in abs. CH_2Cl_2 bei 0° hergestellt. Zur Suspension des Imido-sulfoniumsalzes in CH_2Cl_2 wird die äquimolare Menge des in wenig CH_2Cl_2 gelösten Triphenyl-alkylidenphosphorans zugefügt. Der Niederschlag des Imido-sulfoniumsalzes löst sich bald darauf auf, womit die Reaktion beendet ist. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand mit etwas Tetrahydrofuran verrieben, bis Kristallisation eintritt. Durch Zugabe von Äther erhält man eine vollständige Fällung des 1 : 1 Adduktes. Der Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet.

4.3.4.1.1. 1 : 1 Addukt aus Triphenylphosphonium-(äthoxycarbonyl-dimethylsulfonio-methylid)-chlorid und Succinimid (224a + 193)

20 mMol Ansatz nach 4.3.4.1.; 2,66 g (20 mMol) N-Chlorsuccinimid, 1,3 g (20 mMol) Dimethylsulfid und 6,6 g (19 mMol) Äthoxycarbonylmethylen-triphenylphosphoran.

1 : 1 Addukt aus Triphenylphosphonium-(äthoxycarbonyl-dimethylsulfonio-methylid)-chlorid und Succinimid: Schmp. 112°, Ausb. 6,85 g (63% bezogen auf eingesetztes N-Chlorsuccinimid).

H-NMR (CDCl₃): siehe S. 129

IR (KBr): siehe S. 135

$C_{28}H_{31}NO_4PS]$ Cl (544,1)	Ber.	C 61,81	H 5,74
	Gef.	C 61,76	H 5,84

4.3.4.1.2. 1 : 1 Addukt aus Triphenylphosphonium-(acetyl-dimethylsulfonio-methylid)-chlorid und Succinimid (224b + 193)

20 mMol Ansatz nach 4.3.4.1.; 2,66 g (20 mMol) N-Chlorsuccinimid, 1,3 g (20 mMol) Dimethylsulfid und 6,05 g (19 mMol) Acetylmethylen-triphenylphosphoran.

1 : 1 Addukt aus Triphenylphosphonium-(acetyl-dimethylsulfonio-methylid)-chlorid und Succinimid: Schmp. 130°, Ausb. 6,15 g (60% bezogen auf eingesetztes N-Chlorsuccinimid).

H-NMR (CDCl₃): siehe S. 129

IR (KBr): siehe S. 135

$C_{27}H_{29}NO_3PS]$ Cl (514,0)	Ber.	C 63,09	H 5,69
	Gef.	C 63,01	H 5,66

4.3.4.1.3. 1 : 1 Addukt aus Triphenylphosphonium-(benzoyl-dimethylsulfonio-methylid)-chlorid und Succinimid (224c + 193)

20 mMol Ansatz nach 4.3.4.1.; 2,66 g (20 mMol) N-Chlorsuccinimid, 1,3 g (20 mMol) Dimethylsulfid und 7,2 g (19 mMol) Benzoylmethylen-triphenylphosphoran.

1 : 1 Addukt aus Triphenylphosphonium-(benzoyl-dimethylsulfonio-methylid)-chlorid und Succinimid: Schmp. 130° , Ausb. 6,9 g (60% bezogen auf eingesetztes N-Chlorsuccinimid).

H-NMR (CDCl_3): siehe S. 129

IR (KBr): siehe S. 135

$\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{NO}_3\text{PS}] \text{Cl}$ (576,1) Ber. C 66,71 H 5,42
Gef. C 66,65 H 5,47

4.3.4.2. Triphenylphosphonium-(cyano-dimethylsulfonio-methylid)-chlorid (224d)

Die Reaktion von 2,66 g (20 mmol) N-Chlorsuccinimid, 1,3 g (20 mmol) Dimethylsulfid und 5,7 g (19 mmol) Cyanomethylen-triphenylphosphoran wird wie in 4.3.4.1. beschrieben ausgeführt. Bei der Aufarbeitung unterläßt man jedoch die Zugabe von Äther. Man saugt das Tetrahydrofuran ab und wäscht zweimal mit wenig Tetrahydrofuran und anschließend mit Äther nach. Das Reaktionsprodukt ist dann frei von Succinimid.

Triphenylphosphonium-(cyano-dimethylsulfonio-methylid)-chlorid: Schmp. 139° , Ausb. 4,8 g (60% bezogen auf eingesetztes N-Chlorsuccinimid).

H-NMR (CDCl_3): siehe S. 129

IR (KBr): siehe S. 135

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NPS}] \text{Cl}$ (397,9) Ber. C 66,41 H 5,32
Gef. C 66,19 H 5,38

4.3.4.3. Triphenylphosphonium-dimethylsulfonio-methylid-jodide

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Um die 1 : 1 Addukte aus Triphenylphosphonium-dimethylsulfonio-methylid-chloriden und Succinimid

vom Succinimid zu trennen, löst man die Addukte in wenig Wasser. Man versetzt mit Kaliumjodid-Lösung bis keine Fällung mehr eintritt, saugt ab und wäscht mit Wasser nach. Die Jodide werden bei 50° über P_4O_{10} im Ölpumpen-Vakuum getrocknet.

4.3.4.3.1. Triphenylphosphonium-(äthoxycarbonyl-dimethylsulfonio-methylid)-jodid (225a)

Ansatz nach 4.3.4.3.; 1 g (1,85 mMol) Addukt aus Triphenylphosphonium-(äthoxycarbonyl-dimethylsulfonio-methylid)-chlorid und Succinimid.

Triphenylphosphonium-(äthoxycarbonyl-dimethylsulfonio-methylid)-jodid: Schmp. 140°, Ausb. 0,97 g (98% bezogen auf eingesetztes Addukt).

H-NMR ($CDCl_3$): siehe S. 129

IR (KBr): siehe S. 135

$C_{24}H_{26}O_2PS$	J (536,4)	Ber.	C 53,74	H 4,89
		Gef.	C 53,49	H 4,88

4.3.4.3.2. Triphenylphosphonium-(acetyl-dimethylsulfonio-methylid)-jodid (225b)

Ansatz nach 4.3.4.3.; 1 g (1,95 mMol) Addukt aus Triphenylphosphonium-(acetyl-dimethylsulfonio-methylid)-chlorid und Succinimid.

Triphenylphosphonium-(acetyl-dimethylsulfonio-methylid)-jodid: Schmp. 126°, Ausb. 0,79 g (80% bezogen auf eingesetztes Addukt).

H-NMR ($CDCl_3$): siehe S. 129

IR (KBr): siehe S. 135

$C_{23}H_{24}OPS$	J (506,4)	Ber.	C 54,55	H 4,78
		Gef.	C 54,21	H 4,77

4.3.4.3.3. Triphenylphosphonium-(benzoyl-dimethylsulfonio-methylid)-jodid (225c)

Ansatz nach 4.3.4.3.; 1 g (1,74 mMol) Addukt aus Triphenylphosphonium-(benzoyl-dimethylsulfonio-methylid)-chlorid und Succinimid.

Triphenylphosphonium-(benzoyl-dimethylsulfonio-methylid)-jodid: Schmp. 160° , Ausb. 0,97 g (98% bezogen auf eingesetztes Addukt).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): siehe S. 129

IR (KBr): siehe S. 135

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{OPSJ}$ (568,5)	Ber.	C 59,16	H 4,61
	Gef.	C 59,17	H 4,70

4.3.4.4. Triphenyl-1-methylmercapto-alkylidenphosphorane
durch thermische Zersetzung der Triphenylphosphonium-dimethylsulfonio-methylid-halogenide

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

A.) Die Triphenylphosphonium-dimethylsulfonio-methylid-halogenide bzw. ihre Addukte mit Succinimid werden in Tetrahydrofuran oder Dioxan 24 Stunden gekocht. Der zunächst vorhandene Niederschlag geht in Lösung. Nach dem Abkühlen zieht man das Lösungsmittel bei Raumtemperatur ab. Der Rückstand wird mehrmals mit Wasser ausgewaschen und über P_4O_{10} getrocknet.

B.) Zur Herstellung der Triphenyl-1-methylmercapto-alkylidenphosphorane brauchen die Triphenylphosphonium-dimethylsulfonio-methylid-chloride nicht isoliert zu werden. Die Darstellung der Chloride wird wie in 4.3.4.1. beschrieben ausgeführt. Nach dem Abziehen des CH_2Cl_2 wird jedoch mit Tetrahydrofuran bzw. Dioxan versetzt und weiter verfahren wie oben angegeben.

4.3.4.4.1. Triphenyl-1-methylmercapto,1-äthoxy-
carbonyl-alkylidenphosphoran (232a)

Ansatz nach 4.3.4.4. A; 2,0 g (3,67 mMol) Addukt aus Triphenylphosphonium-(äthoxycarbonyl-dimethylsulfonio-methylid)-chlorid und Succinimid.

Ansatz nach 4.3.4.4. B; 1,45 g (11 mMol) N-Chlor-succinimid, 0,7 g (11 mMol) Dimethylsulfid und 3,65 g (10,5 mMol) Äthoxycarbonylmethylen-triphenylphosphoran.

Die Thermolyse erfolgt in Tetrahydrofuran.

Triphenyl-1-methylmercapto,1-äthoxycarbonyl-alkylidenphosphoran: Schmp. 146°,

Ausb. (nach 4.3.4.4. A) 0,56 g (39% bezogen auf eingesetztes Addukt), Ausb. (nach 4.3.4.4. B) 2,05 g (50% bezogen auf eingesetztes Alkylidentriphenylphosphoran).

H-NMR (CDCl₃): siehe S. 139

IR (KBr): siehe S. 142

C ₂₃ H ₂₃ O ₂ PS (394,5)	Ber.	C 70,03	H 5,88
	Gef.	C 69,83	H 5,95

4.3.4.4.2. Triphenyl-1-methylmercapto,1-acetyl-
alkylidenphosphoran (232b)

Ansatz nach 4.3.4.4. A; 1,1 g (2,14 mMol) Addukt aus Triphenylphosphonium-(acetyl-dimethylsulfonio-methylid)-chlorid und Succinimid.

Ansatz nach 4.3.4.4. B; 1,45 g (11 mMol) N-Chlor-succinimid, 0,7 g (11 mMol) Dimethylsulfid und 3,5 g (10,5 mMol) Acetylmethylen-triphenylphosphoran.

Die Thermolyse erfolgt in Tetrahydrofuran.

Triphenyl-1-methylmercapto,1-acetyl-alkylidenphosphoran: Schmp. 144^o, Ausb. (nach 4.3.4.4. A) 0,4 g (51% bezogen auf eingesetztes Addukt), Ausb. (nach 4.3.4.4. B) 1,8 g (47% bezogen auf eingesetztes Alkylidentriphenylphosphoran).

H-NMR (CDCl₃): siehe S. 139

IR (KBr): siehe S. 142

C ₂₂ H ₂₁ OPS (364,5)	Ber.	C 72,50	H 5,81
	Gef.	C 72,30	H 5,89

4.3.4.4.3. Triphenyl-1-methylmercapto,1-benzoyl-alkylidenphosphoran (232c)

Ansatz nach 4.3.4.4. A; 1,75 g (3,05 mMol) Addukt aus Triphenylphosphonium-(benzoyl-dimethylsulfonio-methylid)-chlorid und Succinimid.

Ansatz nach 4.3.4.4. B; 1,45 g (11 mMol) N-Chlor-succinimid, 0,7 g (11 mMol) Dimethylsulfid und 4,00 g (10,05 mMol) Benzoylmethylen-triphenylphosphoran.

Die Thermolyse erfolgt in Tetrahydrofuran.

Triphenyl-1-methylmercapto,1-benzoyl-alkylidenphosphoran: Schmp. 170^o, Ausb. (nach 4.3.4.4. A) 1,05 g (80% bezogen auf eingesetztes Addukt), Ausb. (nach 4.3.4.4. B) 2,3 g (52% bezogen auf eingesetztes Alkylidentriphenylphosphoran).

H-NMR (CDCl₃): siehe S. 139

IR (KBr): siehe S. 142

C ₂₇ H ₂₃ OPS (426,5)	Ber.	C 76,03	H 5,44
	Gef.	C 76,26	H 5,44

4.3.4.4. Triphenyl-1-methylmercapto,1-cyano-alkylidenphosphoran (232d)

Ansatz nach 4.3.4.4. A; 0,7 g (1,76 mmol) Triphenylphosphonium-(cyano-dimethylsulfonio-methylid)-chlorid.

Die Thermolyse erfolgt in Dioxan.

Triphenyl-1-methylmercapto,1-cyano-alkylidenphosphoran: Schmp. 155° , Ausb. 0,3 g (49% bezogen auf eingesetztes Triphenylphosphonium-dimethylsulfoniomethylid-chlorid).

H-NMR (CDCl_3): siehe S. 139

IR (KBr): siehe S. 142

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{NPS}$ (347,4) Ber. C 72,60 H 5,22
Gef. C 72,96 H 5,21

4.3.5. N-Amino- bzw. N-Amido-S.S-dialkyl-sulfoniumhalogenide
aus N-Succinimido-S.S-dialkyl-sulfonium-
halogeniden und Aminen bzw. Amiden

4.3.5.1. N-Amino- bzw. N-Amido-S.S-dimethyl-sulfonium-halogenide

Allgemeine Arbeitsweise:

Das N-Succinimido-S.S-dimethyl-sulfonium-chlorid wird nach 4.2.6.1. in abs. CH_2Cl_2 bei 0° hergestellt. Zur Suspension des Imido-sulfoniumsalzes in CH_2Cl_2 gibt man sofort die entsprechende Menge an Amin bzw. Amid und läßt bis zum Entstehen einer klaren Lösung bei 0° weiterrühren. Aus der Lösung kristallisiert in einigen Fällen das Amino-sulfoniumsalz bereits teilweise aus.

Das CH_2Cl_2 wird im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der Rückstand zur vollständigen Kristallisation mit abs. Äther behandelt. Nach dem Abrotieren des Äthers wird das kristalline Produkt zur Entfernung des entstandenen Succinimids dreimal hintereinander in wenig abs. Tetrahydrofuran suspendiert und anschließend abgesaugt. Abschließendes Waschen mit abs. Äther und Trocknen im Hochvakuum liefert in den meisten Fällen ein analysenreines Produkt. Hartnäckig anhaftende Verunreinigungen lassen sich durch Umfällen aus abs. Methanol, mit abs. Tetrahydrofuran entfernen.

4.3.5.1.1. N-Anilino-S,S-dimethyl-sulfonium-chlorid (248a)

10 mMol Ansatz nach 4.3.5.1.; 1,33 g (10 mMol) N-Chlorsuccinimid, 0,65 g (10 mMol) Dimethylsulfid und 0,93 g (10 mMol) Anilin.

N-Anilino-S,S-dimethyl-sulfonium-chlorid:

Schmp. $104-105^\circ$, Ausb. 1,7 g (90%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): siehe S. 152

IR (KBr): Diskussion S. 159/60

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NS}] \text{Cl}$ (189,7)

Ber. C 50,65 H 6,38 N 7,38

Gef. C 49,80 H 6,06 N 7,50

4.3.5.1.2. N-(β -Naphthylamino)-S,S-dimethyl-sulfonium-chlorid (248b)

10 mMol Ansatz nach 4.3.5.1.; 1,33 g (10 mMol)

N-Chlorsuccinimid, 0,65 g (10 mMol) Dimethylsulfid und 1,43 g (10 mMol) β -Naphthylamin.

N-(β -Naphthylamino)-S,S-dimethyl-sulfonium-chlorid:
Schmp. 123-127° (Zers.), Ausb. 1,8 g (75%).

H-NMR (CD₃OD): siehe S. 152

IR (KBr): siehe S. 159/60

C₁₂H₁₄NS]Cl (239,8)

Ber. C 60,11 H 5,89 N 5,84

Gef. C 59,98 H 5,60 N 5,86

4.3.5.1.3. N-(p-Chloranilino)-S,S-dimethyl-sulfonium-chlorid (248c)

20 mMol Ansatz nach 4.3.5.1.; 2,66 g (20 mMol)
N-Chlorsuccinimid, 1,3 g (20 mMol) Dimethylsulfid
und 2,55 g (20 mMol) p-Chloranilin.

N-(p-Chloranilino)-S,S-dimethyl-sulfonium-chlorid:
Schmp. 103-104°, Ausb. 3,5 g (78%).

H-NMR (CDCl₃/CD₃OD): siehe S. 152

IR (KBr): siehe S. 159/60

C₈H₁₁ClNS]Cl (224,2)

Ber. C 42,87 H 4,95 N 6,25

Gef. C 43,13 H 4,91 N 6,24

4.3.5.1.4. N-(p-Methoxyanilino)-S,S-dimethyl-sulfonium-chlorid (248d)

20 mMol Ansatz nach 4.3.5.1.; 2,66 g (20 mMol)
N-Chlorsuccinimid, 1,3 g (20 mMol) Dimethylsulfid
und 2,46 g (20 mMol) p-Methoxyanilin.

N-(p-Methoxyanilino)-S,S-dimethyl-sulfonium-chlorid:
Schmp. 115-116°, Ausb. 4,0 g (91%).

H-NMR (CD₃OD): siehe S. 152

IR (KBr): siehe S. 159/60

C₉H₁₄NOS]Cl (219,7)

Ber. C 49,20 H 6,42 N 6,37

Gef. C 49,55 H 6,47 N 6,40

4.3.5.1.5. N-(p-Nitroanilino)-S.S-dimethyl-sulfonium-chlorid (248e)

20 mMol Ansatz nach 4.3.5.1.; 2,66 g (20 mMol)
N-Chlorsuccinimid, 1,3 g (20 mMol) Dimethylsulfid
und 2,76 g (20 mMol) p-Nitroanilin.

N-(p-Nitroanilino)-S.S-dimethyl-sulfonium-chlorid:
Schmp. 116-117°, Ausb. 3,6 g (77%).

H-NMR (CD₃OD): siehe S. 152

IR (KBr): siehe S. 159/60

C₈H₁₁N₂O₂S]Cl (234,7)

Ber. C 40,94 H 4,72 N 11,94

Gef. C 41,14 H 4,89 N 12,08

4.3.5.1.6. N-(2-Pyridylamino)-S.S-dimethyl-sulfonium-chlorid (248f)

20 mMol Ansatz nach 4.3.5.1.; 2,66 g (20 mMol)
N-Chlorsuccinimid, 1,3 g (20 mMol) Dimethylsulfid
und 1,88 g (20 mMol) 2-Aminopyridin.

N-(2-Pyridylamino)-S.S-dimethyl-sulfonium-chlorid:
Schmp. 53-54°, Ausb. 2,7 g (71%).

H-NMR (CDCl₃): siehe S. 152

IR (KBr): siehe S. 159/60

C₇H₁₁N₂S]Cl (190,7)

Ber. C 44,09 H 5,81 N 14,69

Gef. C 44,13 H 5,50 N 14,99

4.3.5.1.7. N-Benzylamino-S.S-dimethyl-sulfonium-chlorid (248g)

10 mMol Ansatz nach 4.3.5.1.; 1,33 g (10 mMol)
N-Chlorsuccinimid, 0,65 g (10 mMol) Dimethylsulfid
und 1,07 g (10 mMol) Benzylamin.

N-Benzylamino-S.S-dimethyl-sulfonium-chlorid:

Schmp. 71-72°, Ausb. 1,2 g (59%).

H-NMR ($d_6-(CD_3)_2SO$): siehe S. 152

IR (KBr): siehe S. 159/60

$C_9H_{14}NS^+Cl^-$ (203,7)

Ber. C 53,06 H 6,93 N 6,88

Gef. C 53,21 H 6,88 N 6,84

4.3.5.1.8. N-((+) 1-Phenyläthylamino)-S.S-dimethyl-sulfonium-bromid (248h)

10 mMol Ansatz nach 4.3.5.1.; 1,78 g (10 mMol)

N-Bromsuccinimid, 0,65 g (10 mMol) Dimethylsulfid
und 1,21 g (10 mMol) (+) 1-Phenyläthylamin.

N-((+) 1-Phenyläthylamino)-S.S-dimethyl-sulfonium-bromid: Schmp. 132°, Ausb. 1 g (38%).

H-NMR ($CDCl_3$): siehe S. 152

IR (KBr): siehe S. 159/60

$C_{10}H_{16}NS^+Br^-$ (262,2)

Ber. C 45,81 H 6,15 N 5,34

Gef. C 46,00 H 6,32 N 5,35

4.3.5.1.9. N-Diäthylamino-S.S-dimethyl-sulfonium-bromid (248i)

10 mMol Ansatz nach 4.3.5.1.; 1,78 g (10 mMol)

N-Bromsuccinimid, 0,65 g (10 mMol) Dimethylsulfid
und 0,73 g (10 mMol) Diäthylamin.

N-Diäthylamino-S.S-dimethyl-sulfonium-bromid:

Schmp. 113-115°, Ausb. 1,3 g (60%).

H-NMR ($CDCl_3$): siehe S. 153

IR (KBr): siehe S. 159/60

$C_6H_{16}NS^+Br^-$ (214,2)

Ber. C 33,65 H 7,53 N 6,54

Gef. C 34,04 H 7,39 N 6,81

4.3.5.1.10. N-(N-Methyl-benzylamino)-S.S-dimethyl-sulfonium-chlorid (248k)

20 mMol Ansatz nach 4.3.5.1.; 2,66 g (20 mMol)
N-Chlorsuccinimid, 1,3 g (20 mMol) Dimethylsulfid
und 2,4 g (20 mMol) N-Methyl-benzylamin.

N-(N-Methyl-benzylamino)-S.S-dimethyl-sulfonium-
chlorid: Schmp. 122-124°, Ausb. 3,5 g (80%).

H-NMR (CD₃OD): siehe S. 153

IR (KBr): siehe S. 159/60

C₁₀H₁₆NS] Cl (217,8) Ber. C 55,16 H 7,41
Gef. C 54,85 H 7,70

4.3.5.1.11. N-Äthylurethano-S.S-dimethyl-sulfonium-chlorid (248l)

20 mMol Ansatz nach 4.3.5.1.; 2,66 g (20 mMol)
N-Chlorsuccinimid, 1,3 g (20 mMol) Dimethylsulfid
und 1,78 g (20 mMol) Äthylurethan.

N-Äthylurethano-S.S-dimethyl-sulfonium-chlorid:
Schmp. 116°, Ausb. 2,2 g (59%).

H-NMR (d₆-(CD₃)₂SO): siehe S. 153

IR (KBr): siehe S. 159/60

C₅H₁₂NO₂S] Cl (185,7)
Ber. C 32,35 H 6,52 N 7,54
Gef. C 32,65 H 6,60 N 7,50

4.3.5.1.12. N-Acetamido-S.S-dimethyl-sulfonium-chlorid (248m)

20 mMol Ansatz nach 4.3.5.1.; 2,66 g (20 mMol)
N-Chlorsuccinimid, 1,3 g (20 mMol) Dimethylsulfid
und 1,18 g (20 mMol) Acetamid.

N-Acetamido-S.S-dimethyl-sulfonium-chlorid:

Schmp. 131°, Ausb. 1,4 g (45%).

H-NMR (d_6 -(CD_3)₂SO): siehe S. 153

IR (KBr): siehe S. 159/60

$C_4H_{10}NOS$] Cl (155,6)

Ber. C 30,87 H 6,48 N 9,00

Gef. C 31,35 H 6,63 N 9,25

4.3.5.1.13. N-Carbamido-S.S-dimethyl-sulfonium-chlorid (248n)

20 mMol Ansatz nach 4.3.5.1.; 2,66 g (20 mMol)

N-Chlorsuccinimid, 1,3 g (20 mMol) Dimethylsulfid
und 1,2 g (20 mMol) Harnstoff.

N-Carbamido-S.S-dimethyl-sulfonium-chlorid:

Schmp. 126°, Ausb. 2,6 g (83%).

H-NMR ($CDCl_3/CD_3OD$): siehe S. 153

IR (KBr): siehe S. 159/60

$C_3H_9N_2OS$] Cl (156,6)

Ber. C 23,01 H 5,79 N 17,89

Gef. C 23,86 H 5,75 N 17,80

4.3.5.1.14. N,N'(4,4'-Diamino-diphenylmethan)-bis-S.S-dimethyl-sulfonium-chlorid (253a)

Ansatz nach 4.3.5.1.; 2,66 g (20 mMol) N-Chlor-succinimid, 1,3 g (20 mMol) Dimethylsulfid und 1,98 g (10 mMol) 4,4'-Diamino-diphenylmethan.

N,N'(4,4'-Diamino-diphenylmethan)-bis-S.S-dimethyl-sulfonium-chlorid: Schmp. 118° (Zers.),
Ausb. 3,05 g (78%).

H-NMR ($CDCl_3/CD_3OD$): siehe S. 161

IR (KBr): siehe S. 159/60

$C_{17}H_{24}N_2S_2$] 2 Cl (391,4)

Ber. C 52,17 H 6,18 N 7,16

Gef. C 52,15 H 6,11 N 7,49

4.3.5.1.15. N,N'-Piperazino-bis-S.S-dimethyl-sulfonium-chlorid (253b)

Ansatz nach 4.3.5.1.; 2,66 g (20 mMol) N-Chlor-succinimid, 1,3 g (20 mMol) Dimethylsulfid und 0,8 g (10 mMol) Piperazin.

N,N'-Piperazino-bis-S.S-dimethyl-sulfonium-chlorid:
Schmp. 163° (Zers.), Ausb. 2,6 g (92%).

H-NMR (CDCl₃/CD₃OD): siehe S. 161

IR (KBr): siehe S. 159/60

$C_8H_{20}N_2S_2$] 2 Cl (279,3)

Ber. C 34,41 H 7,22 N 10,03

Gef. C 33,87 H 7,17 N 10,21

4.3.5.2. N-Amino-S.S-dialkyl-sulfonium-halogenide
(dialkyl ≠ dimethyl)

Allgemeine Arbeitsweise:

Die entsprechenden Mengen von Thioäther und Amin werden bei -30° in abs. CH₂Cl₂ (40 ml für einen 10 mMol Ansatz) vorgelegt und eine gekühlte Lösung von N-Chlorsuccinimid in abs. CH₂Cl₂ (40 ml für einen 10 mMol Ansatz) auf einmal zugegeben. Man läßt bei -30° ca. drei Stunden rühren und anschließend auf Zimmertemperatur auftauen. Das CH₂Cl₂ wird im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der Rückstand durch Verreiben mit abs. Tetrahydrofuran zur Kristallisation gebracht. Dreimaliges Waschen mit wenig abs. Tetrahydrofuran, abschließendes Waschen mit abs. Äther und Trocknen im Hochvakuum liefert ein analysenreines Amino-sulfoniumsalz.

4.3.5.2.1. N-Anilino-S-methyl, S-äthyl-sulfonium-chlorid (254a)

10 mMol Ansatz nach 4.3.5.2.; 0,76 g (10 mMol) Methyl-äthylsulfid, 0,93 g (10 mMol) Anilin und 1,33 g (10 mMol) N-Chlorsuccinimid.

N-Anilino-S-methyl, S-äthyl-sulfonium-chlorid:
Schmp. 110° (Zers.), Ausb. 1,7 g (84%).

H-NMR (CDCl₃): siehe S. 163

C₉H₁₄NS]Cl (203,7)

Ber. C 53,06 H 6,93 N 6,88

Gef. C 52,70 H 6,89 N 6,73

4.3.5.2.2. N-(β-Naphthylamino)-S-methyl, S-äthyl-sulfonium-chlorid (254b)

10 mMol Ansatz nach 4.3.5.2.; 0,76 g (10 mMol) Methyl-äthylsulfid, 1,43 g (10 mMol) β-Naphthylamin und 1,33 g (10 mMol) N-Chlorsuccinimid.

N-(β-Naphthylamino)-S-methyl, S-äthyl-sulfonium-chlorid: Schmp. 101° (Zers.), Ausb. 1,85 g (73%).

H-NMR (CDCl₃/CD₃OD): siehe S. 163

C₁₃H₁₆NS]Cl (253,8)

Ber. C 61,52 H 6,36 N 5,52

Gef. C 61,34 H 6,43 N 5,47

4.3.5.2.3. N-(β-Naphthylamino)-S,S-tetramethylen-sulfonium-chlorid (254c)

20 mMol Ansatz nach 4.3.5.2.; 1,76 g (20 mMol) Thiolan, 2,86 g (20 mMol) β-Naphthylamin und 2,66 g (20 mMol) N-Chlorsuccinimid.

N-(β -Naphthylamino)-S.S-tetramethylen-sulfonium-chlorid: Schmp. 95°, Ausb. 2,6 g (49%).

H-NMR (CDCl₃/CD₃OD): siehe S. 163

C₁₄H₁₆NS]Cl (265,8)

Ber. C 63,26 H 6,07 N 5,27

Gef. C 62,57 H 5,98 N 5,61

4.3.5.2.4. N-Benzylamino-S.S-tetramethylen-sulfonium-chlorid (254d)

10 mMol Ansatz nach 4.3.5.2.; 0,88 g (10 mMol) Thiolan, 1,07 g (10 mMol) Benzylamin und 1,33 g (10 mMol) N-Chlorsuccinimid.

N-Benzylamino-S.S-tetramethylen-sulfonium-chlorid: Schmp. 112-114°, Ausb. 1,8 g (78%).

H-NMR (CDCl₃): siehe S. 164

C₁₁H₁₆NS]Cl (229,8)

Ber. C 57,50 H 7,02 N 6,10

Gef. C 57,26 H 6,88 N 6,46

4.3.5.2.5. N-Benzylamino-S.S-(3-thia-pentamethylen)-sulfonium-chlorid (254e)

10 mMol Ansatz nach 4.3.5.2.; 1,2 g (10 mMol) 1.4-Dithian, 1,07 g (10 mMol) Benzylamin und 1,33 g (10 mMol) N-Chlorsuccinimid.

N-Benzylamino-S.S-(3-thia-pentamethylen)-sulfonium-chlorid: Schmp. 129°, Ausb. 2,3 g (88%)

H-NMR (CD₃OD): siehe S. 164

C₁₁H₁₆NS₂]Cl (261,8)

Ber. C 50,46 H 6,16

Gef. C 50,35 H 6,01

4.3.5.2.6. N-Benzylamino-S,S-dibenzyl-sulfonium-chlorid (254f)

10 mmol Ansatz nach 4.3.5.2.; 2,14 g (10 mmol) Dibenzylsulfid, 1,07 g (10 mmol) Benzylamin und 1,33 g (10 mmol) N-Chlorsuccinimid.

N-Benzylamino-S,S-dibenzyl-sulfonium-chlorid:

Schmp. 134°, Ausb. 2,05 g (58%).

¹H-NMR (CDCl₃/CD₃OD): siehe S. 164

C₂₁H₂₂NS⁺Cl⁻ (355,9)

Ber. C 70,87 H 6,23 N 3,94

Gef. C 70,72 H 6,21 N 4,05

4.3.5.2.7. N-Benzylamino-S-methyl,S-t-butyl-sulfonium-chlorid (254g)

20 mmol Ansatz nach 4.3.5.2.; 2,08 g (20 mmol) Methyl-t-butylsulfid, 2,14 g (20 mmol) Benzylamin und 2,66 g (20 mmol) N-Chlorsuccinimid.

N-Benzylamino-S-methyl,S-t-butyl-sulfonium-chlorid:

Schmp. 117° (Zers.), Ausb. 3,4 g (69%).

¹H-NMR (CDCl₃): siehe S. 164

C₁₂H₂₀NS⁺Cl⁻ (245,8) Ber. C 58,63 H 8,20

Gef. C 58,94 H 8,06

4.3.5.2.8. N-(β-Naphthylamino)-S-methyl,S-t-butyl-sulfonium-chlorid (254h)

10 mmol Ansatz nach 4.3.5.2.; 1,04 g (10 mmol) Methyl-t-butylsulfid, 1,43 g (10 mmol) β-Naphthylamin und 1,33 g (10 mmol) N-Chlorsuccinimid.

N-(β -Naphthylamino)-S-methyl,S-t-butyl-sulfonium-chlorid: Schmp. 110°, Ausb. 1,45 g (52%).

H-NMR (CDCl₃/CD₃OD): siehe S. 164

C₁₅H₂₀NS]Cl (281,9)

Ber. C 63,92 H 7,15 N 4,97

Gef. C 63,36 H 7,07 N 5,00

4.3.5.3. Methansulfensäure-N- β -naphthylamid (256)
und N-(β -Naphthyl)-S-methyl,S-t-butyl-
sulfimid (255)
aus N-(β -Naphthylamino)-S-methyl,
S-t-butyl-sulfonium-chlorid und wässriger
Natronlauge

1,41 g (5 mMol) N-(β -Naphthylamino)-S-methyl,S-t-butyl-sulfonium-chlorid werden in 30 ml CH₂Cl₂ gelöst. Die erhaltene Lösung wird dann mit einer gekühlten Lösung von 1,25 g (31 mMol) NaOH in 50 ml Wasser ausgeschüttelt. Nach dem nochmaligen Rückextrahieren der wässrigen Phase, vereinigt man die organischen Phasen und trocknet über Na₂SO₄. Das Lösungsmittel wird im Wasserstrahlvakuum und anschließend zur Vollständigkeit im Hochvakuum abgezogen. Vom öligen Rückstand wird ein H-NMR-Spektrum aufgenommen.

H-NMR (CDCl₃): siehe S. 167

Aus dem H-NMR-Spektrum des Rohproduktes erkennt man, daß das Methansulfensäure-N- β -naphthylamid und das N-(β -Naphthyl)-S-methyl,S-t-butyl-sulfonium-chlorid im Mengenverhältnis 80 : 20 entstanden sind.

Das Sulfenamid läßt sich aus dem Rohprodukt durch Cyclohexan herauslösen und aus diesem umkristallisieren.

Methansulfensäure-N- β -naphthylamid:

Schmp. 58°, Ausb. 0,43 g (45%).

H-NMR (CDCl₃): siehe S. 167

Massenspektrum (m/e, Zuordnung): 189, M⁺;

C₁₁H₁₁NS (189,3)

Ber. C 69,80 H 5,86 N 7,40

Gef. C 69,72 H 5,93 N 7,36

4.3.5.4. N-(β -Naphthyl)-S-methyl,S-t-butyl-
sulfimid (255)
aus N-(β -Naphthylamino)-S-methyl,
S-t-butyl-sulfonium-chlorid und Natrium-
methylat

0,54 g (10 mMol) Natrium-methylat werden unter Kühlung in 20 ml abs. Methanol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man unter Kühlung 2,82 g (10 mMol) N-(β -Naphthylamino)-S-methyl,S-t-butyl-sulfonium-chlorid und rührt wenige Minuten. Der Methanol wird im Wasserstrahlvakuum, bei Zimmertemperatur abgezogen, der Rückstand mit Äther versetzt und die Lösung filtriert. Nach dem Abrotieren des Äthers erhält man das Sulfimid als zähes Öl.

N-(β -Naphthyl)-S-methyl,S-t-butyl-sulfimid:

Ausb. 1,8 g (73%).

H-NMR (CDCl₃): siehe S. 167

4.4. Reaktionen von N-Succinimido-S,S-dialkyl-
sulfoniumsalzen ($R^1 \neq R^2$) mit Nucleophilen
unter den Bedingungen einer kinetischen
Racematspaltung

4.4.1. Darstellung des diastereomeren
N-((R) 1-Phenyläthylamino)-S-methyl,
S-äthyl-(R u. S)-sulfonium-bromids (261)

Das enantiomere N-Succinimido-S-methyl,S-äthyl-sulfonium-bromid (10 mMol) wird nach 4.2.6.3. aus 0,76 g (10 mMol) Methyl-äthylsulfid und 1,78 g (10 mMol) N-Bromsuccinimid hergestellt. Zur Suspension des Salzes in CH_2Cl_2 gibt man bei -30° 1,21 g (10 mMol) (R)-(+)-1-Phenyläthylamin. Die Lösung, welche sofort nach Zugabe des Amins klar wird, läßt man noch eine halbe Stunde bei -30° rühren und anschließend auftauen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum und anschließend im Hochvakuum, wird dreimal mit wenig Tetrahydrofuran und abschließend mit Äther gewaschen. Das kristalline Salz ist nach dem Trocknen im Hochvakuum analysenrein.

Durch das Waschen mit Tetrahydrofuran erfolgt wie H-NMR-spektroskopisch feststellbar ist (siehe S. 170) bereits eine Anreicherung von einem der beiden Diastereomeren.

N-((R) 1-Phenyläthylamino)-S-methyl,S-äthyl-
(R u. S)-sulfonium-bromid:

Schmp. 126° , Ausb. 1,55 g (56%).

H-NMR (CDCl_3 u. D_2O): siehe S. 170

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{NS}] \text{Br}$ (276,2)

Ber. C 47,83 H 6,57 N 5,07

Gef. C 47,81 H 6,57 N 5,02

4.4.2. Darstellung des Triphenylphosphonium-
(äthoxycarbonyl-methyl,äthyl-sulfonio-
methylid)-jodids (265, R = CO-O-C₂H₅)
unter den Bedingungen einer kinetischen
Racematspaltung

Das N-Succinimido-S-methyl, S-äthyl-sulfonium-chlorid (10 mMol) wird nach 4.2.6.3. aus 0,76 g (10 mMol) Methyl-äthylsulfid und 1,33 g (10 mMol) N-Chlorsuccinimid hergestellt. Zur Suspension des Salzes in CH₂Cl₂ gibt man unter kräftigem Rühren, bei -30° 0,36 g (3 mMol) (R)-(+)-1-Phenyl-äthylamin und nach 10 Minuten 2,44 g (7 mMol) Äthoxycarbonylmethylen-triphenylphosphoran. Man läßt 16 Stunden bei -30° rühren, bringt die Reaktionslösung auf Zimmertemperatur und zieht das CH₂Cl₂ ab. Der Rückstand wird in 10 ml Wasser gelöst und mit Kaliumjodid-Lösung versetzt bis keine Fällung mehr eintritt. Das schwerlösliche Jodid wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Triphenyl-phosphonium-(äthoxycarbonyl-methyl,äthyl-sulfonio-methylid)-jodid: Ausb. 1,85 g (48% bezogen auf eingesetztes Alkylidentriphenylphosphoran).

H-NMR (CDCl₃): siehe S. 178

Drehwert am Polarimeter: 0°

4.4.3. Darstellung des Methyl-äthyl-(α -carbo-
äthoxy, α -carboäthoxycarbonyl)-methylen-
sulfurans (266, $R^3 = C_2H_5-O-CO-CO$, $R^4 =$
 C_2H_5-O-CO) unter den Bedingungen einer
kinetischen Racematspaltung

Das N-Succinimido-S-methyl,S-äthyl-sulfonium-chlorid (10 mMol) wird nach 4.2.6.3. aus 0,76 g (10 mMol) Methyl-äthylsulfid und 1,33 g (10 mMol) N-Chlorsuccinimid hergestellt. Zur Suspension des Salzes in CH_2Cl_2 gibt man unter kräftigem Rühren, bei -30° 0,36 g (3 mMol) (R)-(+)-1-Phenyl-äthylamin und nach 10 Minuten 1,48 g (7 mMol) Natrium-oxalessigsäure-diäthylester. Man läßt 16 Stunden bei -30° rühren, bringt die Reaktionslösung auf Zimmertemperatur und zieht das CH_2Cl_2 ab. Der Rückstand wird mehrmals hintereinander mit kaltem CCl_4 verrieben und filtriert. Nach dem Vereinigen der Filtrate wird abrotiert und der kristalline Rückstand im Hochvakuum getrocknet.

Methyl-äthyl-(α -carboäthoxy, α -carboäthoxycarbonyl)-methylen-sulfuran: Ausb. 1,27 g (69% bezogen auf eingesetztes Natrium-Salz)

H-NMR ($CDCl_3$): siehe S. 181

Drehwert am Polarimeter: 0°

4.4.4. Darstellung des diastereomeren
N-((R) 1-Phenyläthylamino)-S-methyl,
S-t-butyl-(R u. S)-sulfonium-chlorids
(271)

10 mMol Ansatz nach 4.3.5.2.; 1,04 g (10 mMol)
Methyl-t-butylsulfid, 1,21 g (10 mMol)
(R)-(+)-1-Phenyläthylamin und 1,33 g (10 mMol)
N-Chlorsuccinimid.

Nach dem Abziehen des CH_2Cl_2 wurde vom Rohprodukt
ein H-NMR-Spektrum aufgenommen (siehe S. 184).
Es zeigte sich, daß die beiden Diastereomeren nicht
im Verhältnis 1 : 1 entstanden sind.

Die Reindarstellung des Amino-sulfoniumsalzes ge-
lang nicht, da dieses ebenso wie das Succinimid
in Tetrahydrofuran gut löslich ist und eine andere
einfache und rasche Methode zur Trennung der Ver-
bindungen nicht gefunden werden konnte.

Lebenslauf

Werner Sprügel

geboren am 29. September 1945 in Bayreuth als Sohn des techn. Fernmeldeoberamtsrats Karl Sprügel und seiner Ehefrau Frieda, geb. Ott.

Nach fünfjährigem Besuch der Volksschule trat ich 1956 in das Wirtschaftsgymnasium der Stadt Nürnberg ein, welches ich im Juli 1965 mit der Reifeprüfung wieder verließ.

Im Wintersemester 1965/66 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg. Dort legte ich im Mai 1968 die Diplomchemiker-Vorprüfung und im Juli 1970 den mündlichen Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Unter Anleitung von Herrn Univ.-Doz. Dr. E. Vilsmayer führte ich von August 1970 bis Dezember 1970 die Diplomarbeit aus.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990